

# NUCLEOPHILE RINGÖFFNUNGSREAKTIONEN AN 4-OXAZOLIN-2-ONEN

**Inaugural - Dissertation**  
zur Erlangung der Doktorwürde  
im Fachbereich Chemie  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von  
**Hans-Heiner Lautenschläger**  
aus Berlin

1976



Digitized by the Internet Archive  
in 2026



# NUCLEOPHILE RINGÖFFNUNGSREAKTIONEN AN 4-OXAZOLIN-2-ONEN

Inaugural - Dissertation  
zur Erlangung der Doktorwürde  
im Fachbereich Chemie  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von  
Hans-Heiner Lautenschläger  
aus Berlin

1976

NUCLEOPHILE  
RINGÖFFNUNGSREAKTIONEN AN  
4-OXAZOLIN-2-ONEN

Inaugural - Dissertation  
zur Erlangung der Doktorwürde  
im Fachbereich Chemie  
der Freien Universität Berlin



1. Referent: Prof. Dr. B. Krieg  
2. Referent: Prof. Dr. G. Manecke

Tag der mündlichen Prüfung:

23. 8. 76

Die vorliegende Dissertation wurde im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. B. Krieg angefertigt.

Herrn Prof. Dr. B. Krieg danke ich insbesondere für Anregungen und Kritik sowie für die stetige Hilfsbereitschaft, die wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.



# I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

|     |                                                                                               |    |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.  | <u>Einleitung</u>                                                                             | 9  |
| 2.  | <u>4-Oxazolin-2-one</u>                                                                       | 11 |
| 2.1 | Darstellung                                                                                   | 11 |
| 2.2 | Chemische Eigenschaften                                                                       | 12 |
| 3.  | <u>Aufgabenstellung</u>                                                                       | 13 |
| 3.1 | Nucleophile Ringöffnungen an 4-Oxazolin-2-onen                                                | 13 |
| 3.2 | Umlagerungen durch nucleophile Ringöffnungen an<br>4-Oxazolin-2-onen                          | 15 |
| 3.3 | Zielsetzung                                                                                   | 15 |
| 4.  | <u>4-Imidazolin-2-one durch Umlagerung von<br/>2-Oxo-4-oxazolin-3-carboxamiden</u>            | 18 |
| 4.1 | 2-Oxo-4-oxazolin-3-carboxamide                                                                | 18 |
|     | 4.1.1 Darstellung                                                                             | 18 |
|     | 4.1.2 Thermolyse und basische Hydrolyse                                                       | 20 |
| 4.2 | 2-Oxobenzoxazolin-3-carboxamide                                                               | 20 |
| 4.3 | Physikalische Eigenschaften der 2-Oxo-4-oxazolin-<br>und 2-Oxobenzoxazolin-3-carboxamide      | 21 |
|     | 4.3.1 Intramolekulare Wasserstoffbrücke                                                       | 21 |
|     | 4.3.2 Massenspektren                                                                          | 27 |
| 4.4 | Umlagerung der 2-Oxo-4-oxazolin-3-carboxamide                                                 | 29 |
| 4.5 | Mechanismus der Umlagerung                                                                    | 32 |
| 4.6 | Umlagerung und Hydrolyse von N-tert-Butyl-2-oxo-<br>4,5-diphenyl-4-oxazolin-3-carboxamid      | 35 |
|     | 4.6.1 Desylamin aus 4,5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on                                              | 36 |
|     | 4.6.2 4,5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on aus<br>N-( $\alpha$ -Benzoylbenzyl)-N'-tert-butylharnstoff | 36 |

|       |                                                                                               |    |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.6.3 | 4,5-Diphenyl-4-imidazolin-2-on                                                                | 38 |
| 4.6.4 | 1-tert-Butyl-4,5-diphenyl-4-imidazolin-2-on                                                   | 38 |
| 5.    | <u>Reaktionen von 4-Oxazolin-2-onen mit Aminen</u>                                            | 40 |
| 5.1   | 4-Imidazolin-2-one                                                                            | 40 |
| 5.2   | 2,3-Diphenylindol                                                                             | 44 |
| 6.    | <u>Spektren der 4-Imidazolin-2-one</u>                                                        | 45 |
| 6.1   | IR-Spektren                                                                                   | 45 |
| 6.2   | NMR-Spektren                                                                                  | 46 |
| 6.3   | Massenspektren                                                                                | 47 |
| 6.4   | UV-Spektren                                                                                   | 49 |
| 6.5   | Pikrate                                                                                       | 54 |
| 7.    | <u>Umwandlung von 4-Oxazolin-2-onen</u><br><u>in Isocyanursäurederivate und umgekehrt</u>     | 59 |
| 7.1   | 1-(2-Oxoalkyl)-3,5-diphenyl-1,3,5-triazin-<br>2,4,6(1H,3H,5H)-trione aus 4-Oxazolin-2-onen    | 60 |
| 7.2   | 1,3,5-Tris-(2-oxoalkyl)-1,3,5-triazin-<br>2,4,6(1H,3H,5H)-trione aus $\alpha$ -Halogenketonen | 62 |
| 7.3   | Umlagerung der 1,3,5-Triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-<br>trion-Derivate in 4-Oxazolin-2-one           | 63 |
| 7.4   | Eigenschaften der 1,3,5-Triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-<br>trion-Derivate                            | 64 |
| 8.    | <u>Ausblick auf weitere Umlagerungsmöglichkeiten</u><br><u>an 4-Oxazolin-2-onen</u>           | 67 |
| 9.    | <u>Experimenteller Teil</u>                                                                   | 71 |
| 9.1   | Inhaltsverzeichnis zum Kap. 9.2                                                               | 71 |
| 9.2   | Experimente                                                                                   | 71 |

|     |                             |     |
|-----|-----------------------------|-----|
| 10. | <u>Zusammenfassung</u>      | 97  |
| 11. | <u>Literaturverzeichnis</u> | 100 |



## 1. Einleitung

Unter den cyclischen Carbonsäurederivaten sind insbesondere Lactone und Lactame wichtige Zwischenprodukte zur Synthese von Heterocyclen. So lassen sich aus ihren  $\alpha$ -Acyl-Derivaten fünf- und sechsgliedrige heterocyclische Carbonsäuren-(3) und deren Decarboxylierungsprodukte, darunter Alkaloide und andere Naturstoffe, darstellen (Korte-Umlagerung <sup>1,2)</sup>). Eine Vielfalt weiterer heterocyclischer Systeme erhält man durch Umlagerung der  $\alpha$ -Benzyliden-Derivate (Zimmer-Umlagerung) sowie allgemein durch Ringöffnungsreaktionen mit Nucleophilen <sup>2)</sup>.

Auch Azlactone (2-Oxazolin-5-one), die zur Gruppe der vier in Lacton-Form vorliegenden Oxazolinon-Isomeren gehören, sind - neben ihrer Bedeutung für die Darstellung von  $\alpha$ -Ketosäuren,  $\alpha$ -Aminosäuren (Erlenmeyer-Synthese) <sup>3)</sup>,  $\alpha$ -Acylamino-ketonen (Dakin-West-Reaktion <sup>4)</sup>), Peptiden und Polyamiden <sup>5)</sup> - wertvolle Ausgangsverbindungen für die Herstellung von Heterocyclen <sup>5)</sup>. Beispielsweise lassen sich 4-Acyl-2-oxazolin-5-one durch eine der Korte-Umlagerung ähnlichen Reaktion in Oxazolin-carbonsäuren-(4) umwandeln (Cornforth-Umlagerung <sup>2,6,7)</sup>). Die Zimmer-Umlagerung läßt sich ebenfalls auf Azlactone ausdehnen <sup>2)</sup>.

Während über 3-Oxazolin-2-one bisher wenig bekannt ist <sup>8-10)</sup>, finden auch nucleophile Ringöffnungsreaktionen an 3-Oxazolin-5-onen <sup>5,7,11,12)</sup> und 4-Oxazolin-2-onen (Literatur s. Kap. 2 und 3) präparative Anwendung.

Allerdings wird gerade bei den letztgenannten 4-Oxazolin-2-onen, die auf Grund ihrer cyclischen Urethanstruktur Eigenschaften von Lactonen und Lactamen in sich vereinigen, häufig

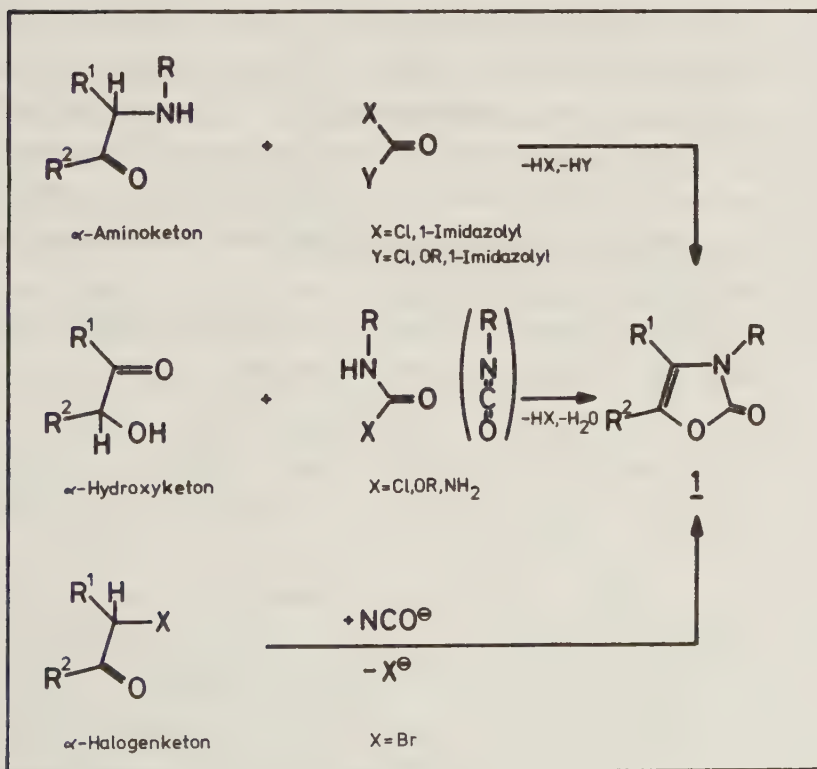
auf deren Stabilität gegenüber nucleophilen Ringöffnungen hingewiesen <sup>5,13,14)</sup>. Dies ist umso bemerkenswerter als weder Oxazolidin-2-one <sup>15)</sup> noch Oxazole <sup>6,7)</sup> in dieser Hinsicht Anomalitäten zeigen. Es hängt daher vor allem von der Kenntnis der Katalyse derartiger Reaktionen ab, ob 4-Oxazolin-2-one, die oft leichter als die entsprechenden  $\alpha$ -Aminoketone zugänglich sind, in steigendem Maße zur präparativen Verbesserung bestehender - von  $\alpha$ -Aminoketonen ausgehender - Heterocyclen-Synthesen und für neue Reaktionswege herangezogen werden können. Bevor auf die daraus resultierende Aufgabenstellung der vorliegenden Dissertation eingegangen wird (Kap. 3), gibt das folgende Kapitel zunächst einen kurzen Überblick über Darstellung und chemische Eigenschaften von 4-Oxazolin-2-onen.

## 2. 4-Oxazolin-2-one

### 2.1 Darstellung

4-Oxazolin-2-one 1 [2(3H)-Oxazolone] werden zweckmäßig durch Reaktion von  $\alpha$ -Amino- 5,13,16-18),  $\alpha$ -Hydroxy- 5,13,18-26) und  $\alpha$ -Halogenketonen 19,20,27-29) mit reaktiven Kohlensäurederivaten oder Isocyan Säure bzw. deren Estern und Salzen hergestellt (Schema 1).

Schema 1. Synthesewege für 4-Oxazolin-2-one 1 ( $R, R^1, R^2 = H, \text{Alkyl}, \text{Aryl}$ )



Über eine Reihe weiterer Synthesen, die u. a. von - teils verwandten - Heterocyclen <sup>14,30-38)</sup> ausgehen, ist berichtet worden.

## 2.2 Chemische Eigenschaften

4-Oxazolin-2-one 1 lassen sich u. a. N-acylieren <sup>13,39)</sup>, N- <sup>13,18)</sup> und O-alkylieren <sup>13)</sup>, bromieren <sup>40)</sup>, mit  $\text{POCl}_3$  zu 2-Chloroxazolen <sup>19,41)</sup>, mit  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  zu 4-Oxazol-2-thionen <sup>42)</sup> umsetzen und zu Oxazolidin-2-onen hydrieren <sup>24,25,34,43)</sup>. Bei der Reaktion mit organischen Nitriten entstehen 4-Alkoxy-5-oximino-oxazolidin-2-one <sup>44)</sup>.

Durch reduktive Ringöffnung von 3-Alkyl-4.5-diphenyl-4-oxazolin-2-onen können Alkylamine <sup>14)</sup>, durch Oxidation mit Perbenzoesäuren aus 1 Carbonsäureamide <sup>24,30)</sup> und primäre Amine <sup>14)</sup> und durch Behandlung von Derivaten des 4.5-Diphenyl-4-oxazolin-2-ons mit Brom/Eisessig Benzile gewonnen werden <sup>21)</sup>.

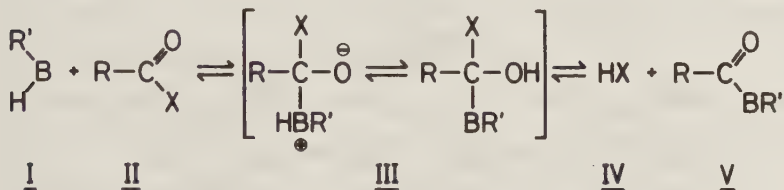
Die Reaktion von 1 mit metallorganischen Verbindungen führt zu  $\alpha$ -Acylamino-ketonen <sup>45)</sup>.

Die bisher bekannten Ringöffnungen durch protische Nucleophile werden in Kap. 3.1 näher erläutert.

### 3. Aufgabenstellung

#### 3.1 Nucleophile Ringöffnungen an 4-Oxazolin-2-onen

Carbonsäurederivate II addieren protische Nucleophile I unter Bildung einer Zwischenverbindung III, die durch Eliminierung von IV wiederum in ein Säurederivat V übergeht ( $S_N2$ -Mechanismus).

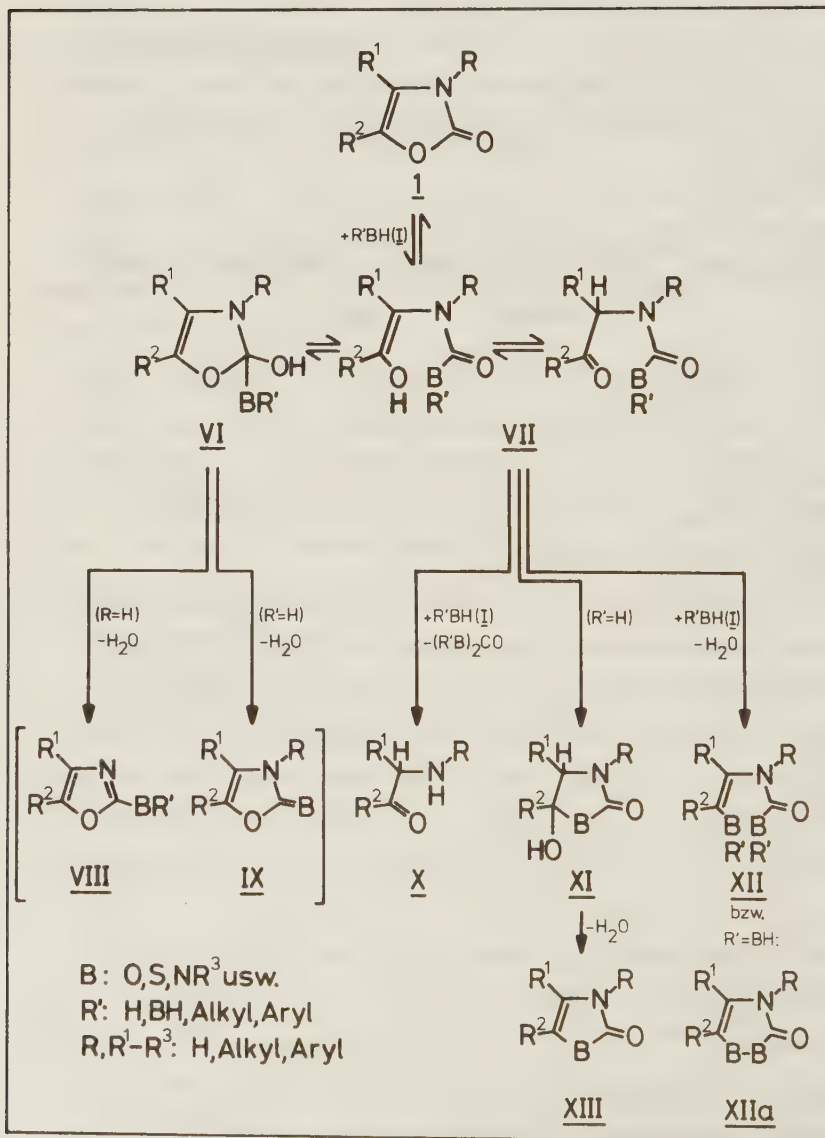


Die Reaktion kann sowohl durch Basen, die I in sein reaktiveres Anion umwandeln, als auch durch Säuren, die durch Wechselwirkung mit der Acylgruppe von II deren Elektrophilie erhöhen, katalysiert werden.

Für Umsetzungen von 4-Oxazolin-2-onen 1 mit Nucleophilen I, die am Acylkohlenstoff von 1 angreifen, gelten prinzipiell der für Carbonsäurederivate II formulierte Mechanismus und gleiche Katalyseverhältnisse. Unterschiedlich ist nur, daß die als IV fungierende enolische Hydroxylgruppe nach der Ringöffnung von 1 in VII (Schema 2, S. 14) verbleibt. Außer der Ringöffnung sind Kondensationen von VI zum Aromaten VIII und zu IX, einem Heteroanalogon von 1, möglich.

Die offenkettige Verbindung VII (Schema 2, S. 14) ist zu Folgeumsetzungen befähigt, von denen die Reaktionen zu  $\alpha$ -Aminoketonen <sup>29,46)</sup> (X; B= O, R'= H), zu 5-Hydroxy-imidazolidin-2-onen <sup>40,47)</sup> (XI; B=NR<sup>3</sup>, R'= H) - die sich in Essigsäure zu 4-Imidazolin-2-onen XIII dehydratisieren lassen <sup>40,47)</sup> -, zu  $\beta$ -Acylamino-enaminen <sup>48)</sup> (XII; B= NR<sup>3</sup>, R'  $\neq$  H) und zu 1.2-Dihy-

Schema 2. Ringöffnungen (Esterspaltung) von  
4-Oxazolin-2-onen 1 durch protische Nucleophile



dro-1,2,4-triazin-3(4H)-onen <sup>16)</sup> (XIIa; B= NR<sup>3</sup>, R'= BH) an einigen Beispielen untersucht wurden.

### 3.2 Umlagerungen durch nucleophile Ringöffnungen an 4-Oxazolin-2-onen

Ist das am 4-Oxazolin-2-on 1 angreifende Nucleophil I (Schema 2, S. 14) selbst im N-Substituenten enthalten wie in XIV (Schema 3, S. 16), so kann man unter geeigneten Bedingungen mit intramolekularen Reaktionen rechnen.

Bei optimaler Kettenlänge von R (2 oder 3 Glieder) besteht die Möglichkeit einer direkten Addition von BH an das Ringcarbonyl von XIV zum Zwischenprodukt XV, das sich weiter in das neue heterocyclische Carbonamid XVI bzw. XVII umlagert.

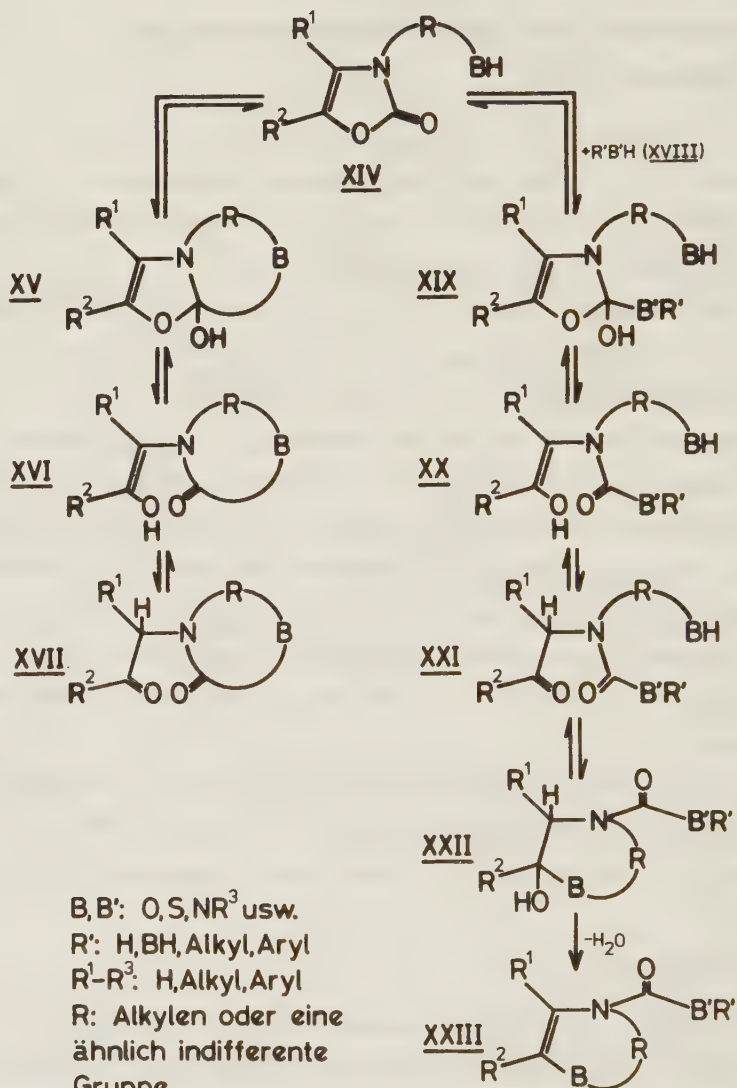
Andererseits läßt sich der 4-Oxazolin-2-on-Ring mit einem Hilfsnucleophil XVIII über XIX zur tertiären Aminoverbindung XX bzw. XXI öffnen, deren Ketogruppe das Nucleophil BH unter Ringschluß zu XXII addiert. Durch irreversible Dehydratisierung von XXII entsteht das Endprodukt XXIII. Diese Umlagerung dürfte vor allem bei ein- und zweigliedrigem R von Interesse sein.

Auf andere Umlagerungsmöglichkeiten, die sich ergeben, wenn XIV im N-Substituenten anstelle des Nucleophils BH ein Elektrophil enthält, soll hier nicht näher eingegangen werden.

### 3.3 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Dissertation war - in Fortsetzung der in der vorangegangenen Diplomarbeit ansatzweise beginnenden Untersuchungen - eine Realisierung der in Kap. 3.2 formulierten Umlagerungsmöglichkeiten für 4-Oxazolin-2-one.

Schema 3. Umlagerungen durch nucleophile Ringöffnungen  
(Esterspaltung) an 4-Oxazolin-2-on-Derivaten XIV



Dementsprechend waren insbesondere Fragen nach Ausgangsverbindungen XIV mit geeigneter -R-BH -Gruppe (s. Schema 3, S. 16), Katalysatoren und Reaktionsmedien zu lösen; ferner, inwieweit die gelungenen Umlagerungen bezüglich der Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Allgemeingültigkeit besitzen und mit den in Schema 3 vorgeschlagenen Mechanismen übereinstimmen.

Zusätzlich interessierte, unter welchen experimentellen Voraussetzungen die Umlagerung XIV → XVII reversibel ist, da sich dann u. U. durch Direktsynthesen von XVII umgekehrt 4-Oxazolin-2-one synthetisieren lassen.

Weiterhin war zu prüfen, worauf die in der Literatur <sup>5,13, 14)</sup> erwähnte Reaktionsträgheit des 4,5-Diphenyl- und des 3,4,5-Triphenyl-4-oxazolin-2-ons gegenüber Nucleophilen zurückzuführen ist und wie sie beseitigt werden kann (vgl. Schema 2, S. 14).

4. 4-Imidazolin-2-one durch Umlagerung von 2-Oxo-4-oxazolin-3-carboxamiden

Über die chemischen Eigenschaften N-acylierter 4-Oxazolin-2-one gibt es nur wenig Hinweise <sup>13)</sup>. Für eine Untersuchung des Umlagerungstyps XIV  $\rightarrow$  XXIII (Schema 3, S. 16) schienen diese Verbindungen unter den Voraussetzungen geeignet, daß sie leicht zugänglich sind und in Nachbarschaft zur Acylgruppe (XIV: R= CO) ein protisches Nucleophil BH enthalten. Diese Bedingungen werden von den 2-Oxo-4-oxazolin-3-carboxamiden 3 (XIV: B= NR<sup>3</sup>) erfüllt. Die Umlagerung zweier ihrer Vertreter (3f und 3g) in N-3 -unsubstituierte 4-Imidazolin-2-one 8, die schematisch den Decarboxylierungsprodukten von XXIII (B'= O, R'= H) entsprechen, wurde bereits im Rahmen der Diplomarbeit gefunden.

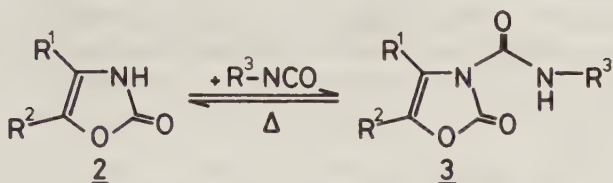
4.1 2-Oxo-4-oxazolin-3-carboxamide

4.1.1 Darstellung

Die Darstellung der Carboxamide 3 erfolgt zweckmäßig durch Addition von N-unsubstituierten 4-Oxazolin-2-onen 2 (1: R= H) an Isocyanate in polaren aprotischen Lösungsmitteln. Gut geeignet ist Dimethylformamid (DMF), da es als Lewis-Base günstige Katalysatoreigenschaften besitzt. Die optimale Reaktions-temperatur liegt hier im Bereich von 25-60°C, die Ausbeute an 2 im Durchschnitt bei 90 % (s. Tab. 1). Statt DMF kann in einigen Fällen auch Aceton benutzt werden, dem jedoch ein Katalysator hinzugefügt werden muß; als sehr wirksam erwies sich in diesem Falle wasserfreies Kaliumcyanat.

Bei der Umsetzung des reaktionsträgen tert-Butylisocyanats

zu 3c dient Triäthylamin als Katalysator.



| <u>2</u> | R <sup>1</sup>                | R <sup>2</sup>                |
|----------|-------------------------------|-------------------------------|
| <u>a</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |
| <u>b</u> | H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |
| <u>c</u> | C H <sub>3</sub>              | C H <sub>3</sub>              |
| <u>d</u> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |

R<sup>1</sup> - R<sup>3</sup>

s. Tabelle 1.

Tabelle 1. Ausbeuten und Schmelzpunkte der

2-Oxo-4-oxazolin-3-carboxamide 3

| <u>3</u> | R <sup>1</sup>                | R <sup>2</sup>                | R <sup>3</sup>                   | Reaktions-<br>medium        | %<br>Ausb. | Schmp. [°C]     |
|----------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|------------|-----------------|
| <u>a</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C H <sub>3</sub>                 | DMF<br>Aceton/KOCN          | 90<br>85   | ab 124° (Zers.) |
| <u>b</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | DMF<br>Aceton/KOCN          | 74<br>61   | ab 112° (Zers.) |
| <u>c</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | THF/Benzol/<br>Triäthylamin | 6          | 135°            |
| <u>d</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>    | DMF                         | 90         | ab 135° (Zers.) |
| <u>e</u> | H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C H <sub>3</sub>                 | DMF<br>Aceton/KOCN          | 95<br>96   | 149° (Zers.)    |
| <u>f</u> | H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | DMF<br>Aceton/KOCN          | 92<br>93   | 146° (Zers.)    |
| <u>g</u> | H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>    | DMF                         | 92         | 125° (Zers.)    |
| <u>h</u> | C H <sub>3</sub>              | C H <sub>3</sub>              | C H <sub>3</sub>                 | DMF                         | 85         | 105°            |
| <u>i</u> | C H <sub>3</sub>              | C H <sub>3</sub>              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | DMF                         | 79         | 64°             |
| <u>k</u> | C H <sub>3</sub>              | C H <sub>3</sub>              | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>    | DMF                         | 89         | 124-125°        |

Tabelle 1. (Fortsetzung)

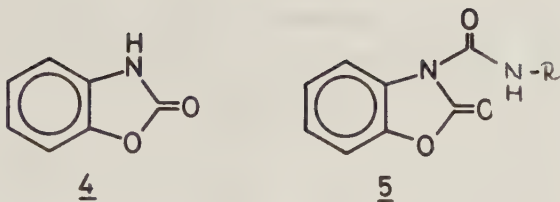
| <u>2</u> | R <sup>1</sup>                | R <sup>2</sup>                | R <sup>3</sup>                | Reaktions-<br>medium | %<br>Ausb. | Schmp. [°C] |
|----------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------|------------|-------------|
| <u>1</u> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C H <sub>3</sub>              | DMF                  | 90         | 59°         |
| <u>m</u> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | DMF                  | 85         | 20-21°      |
| <u>n</u> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | DMF                  | 90         | 75°         |

#### 4.1.2 Thermolyse und basische Hydrolyse

Die Thermolyse der leicht isolierbaren Carboxamide 2 bewirkt im allgemeinen die Umkehrung der Additionsreaktion. Beim Verrühren von 2 mit wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Ammonium- oder Alkalihydroxid-Lösungen bilden sich in Analogie zu anderen N-Acylderivaten von 2 <sup>13,39)</sup> ebenfalls leicht die N-unsubstituierten Verbindungen 2 oder deren Alkalisalze zurück. Die gleiche Wirkung hat Triäthylamin in Anwesenheit von Feuchtigkeit; es muß daher nach seiner Verwendung als Katalysator zur Darstellung von 2c unter wasserfreien Bedingungen restlos entfernt werden.

#### 4.2 2-Oxobenzoxazolin-3-carboxamide

Die den Carboxamiden 2 nahestehenden 2-Oxobenzoxazolin-3-carboxamide 5 können analog in sehr guter Ausbeute aus 2(3H)-Benzoxazolon (4) und Isocyanaten in DMF bei Raumtemperatur dargestellt werden (Tab. 2). Im Fall 5c kann offenbar auch Benzol als Lösungsmittel benutzt werden <sup>49)</sup>.



R s. Tab. 2

Tabelle 2. Ausbeuten und Schmelzpunkte der  
2-Oxobenzoxazolin-3-carboxamide 5

| <u>5</u> | R                             | % Ausb. | Schmp. [°C]                        |
|----------|-------------------------------|---------|------------------------------------|
| <u>a</u> | C H <sub>3</sub>              | 91      | 151° (Zers.)                       |
| <u>b</u> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 89      | 116-117°                           |
| <u>c</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 90      | 124° (Lit. <sup>49</sup> )<br>125° |

#### 4.3 Physikalische Eigenschaften der 2-Oxo-4-oxazolin- und 2-Oxobenzoxazolin-3-carboxamide

##### 4.3.1 Intramolekulare Wasserstoffbrücke

Die Anwesenheit zweier Carbonylbanden in den IR-Spektren von 3 (s. Tabelle 3, S. 22, und Abbildung 1, S. 23) schließt eine O-Acylierung bei der Umsetzung von 2 mit Isocyanaten aus. Die Frequenz der von beiden weit intensitätsschwächeren Bande (im Bereich 1737-1705 cm<sup>-1</sup>) wird deutlich von R<sup>3</sup> beeinflusst; sie erreicht regelmäßig mit R<sup>3</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ihren höchsten Wert. Es handelt sich hier um die Amid-I -Bande der CONH-Gruppe. Aus der bei 1560-1530 cm<sup>-1</sup> befindlichen Amid-II -Absorption, die häufig intensiver als die von Amid-I ist, und der bei 3360-3325 cm<sup>-1</sup> [R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] oder 3258 bis

3220  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) auftretenden Streckschwingung des assoziierten NH folgt, daß die CONH-Gruppe in trans-Form vorliegt.

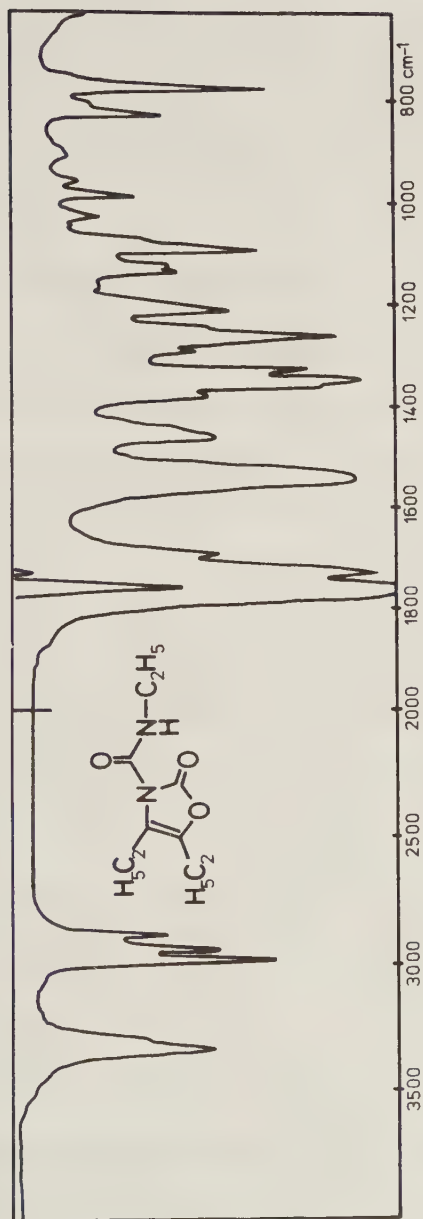
Tabelle 3. IR-Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ] der Carboxamide 2 (mit  $\text{R}^1 - \text{R}^3$ ) und 5 (mit [R]) in KBr

| Verbindung              | $\text{R}^1$           | $\text{R}^2$           | $\text{R}^3$<br>[R]       | $\nu_{\text{N-H}}$ | Amid-I<br>(Seitenkette) | Amid-II | $\nu_{\text{C=O}}$ | $\nu_{\text{C=C}}$<br>(Heterocyclus) |
|-------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------|--------------------|-------------------------|---------|--------------------|--------------------------------------|
| <u>3a</u>               | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C H}_3$            | 3360               | 1730                    | 1535    | 1755               | ?                                    |
| <u>3b</u>               | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_2\text{H}_5$    | 3360               | 1730                    | 1530    | 1760               | ?                                    |
| <u>3c</u>               | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | 3325               | 1734                    | 1540    | 1755               | ?                                    |
| <u>3d</u>               | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$    | 3258               | 1737                    | 1550    | 1760               | ?                                    |
| <u>3e</u>               | H                      | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C H}_3$            | 3350               | 1710                    | 1540    | 1755               | ?                                    |
| <u>3f</u>               | H                      | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_2\text{H}_5$    | 3330               | 1705                    | 1548    | 1748               | ?                                    |
| <u>3g</u>               | H                      | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$    | 3257               | 1725                    | 1560    | 1752               | ?                                    |
| <u>3h</u>               | $\text{C H}_3$         | $\text{C H}_3$         | $\text{C H}_3$            | 3342               | 1730                    | 1550    | 1760               | 1700                                 |
| <u>3i</u>               | $\text{C H}_3$         | $\text{C H}_3$         | $\text{C}_2\text{H}_5$    | 3325               | 1722                    | 1530    | 1758               | 1698                                 |
| <u>3k</u>               | $\text{C H}_3$         | $\text{C H}_3$         | $\text{C}_6\text{H}_5$    | 3230               | 1735                    | 1550    | 1750               | 1700                                 |
| <u>3l</u>               | $\text{C}_2\text{H}_5$ | $\text{C}_2\text{H}_5$ | $\text{C H}_3$            | 3340               | 1725                    | 1545    | 1755               | 1685                                 |
| <u>3m</u> <sup>a)</sup> | $\text{C}_2\text{H}_5$ | $\text{C}_2\text{H}_5$ | $\text{C}_2\text{H}_5$    | 3330               | 1728                    | 1540    | 1752               | 1692                                 |
| <u>3n</u>               | $\text{C}_2\text{H}_5$ | $\text{C}_2\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$    | 3220               | 1730                    | 1550    | 1755               | 1696                                 |
| <u>5a</u>               |                        |                        | $\text{C H}_3$            | 3360               | 1715                    | 1532    | 1765               | --                                   |
| <u>5b</u>               |                        |                        | $\text{C}_2\text{H}_5$    | 3350               | 1725                    | 1532    | 1770               | --                                   |
| <u>5c</u>               |                        |                        | $\text{C}_6\text{H}_5$    | 3282               | 1733                    | 1560    | 1770               | --                                   |

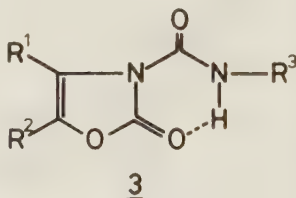
a) Als Film statt in KBr.

Im Hinblick auf die im Vergleich zu 2 niedrigen Schmelz- und Siedepunkte (3l und 3m siedend bei 0,05 Torr mehr als 50°

Abbildung 1. Infrarot-Spektrum des 4,5-Diäthyl-3-äthylcarbamoyl-4-oxazolin-2-ons (3m) (Film)



tiefer als das 4,5-Diäthyl-4-oxazolin-2-on <sup>13)</sup>(2d)), der oftmals guten Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln (z. B. lösen sich 3l und 3m bereits sehr gut in n-Hexan) und der sehr hohen Intensität der Ringcarbonylbande von 3 war eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen NH und Ringcarbonyl zu vermuten.



Die IR-Spektren von CCl<sub>4</sub>-Lösungen der Substanzen 3b und 3n im Konzentrationsbereich 0,1-0,005 mol/Liter bestätigten diese Vermutung. In diesen Spektren ist die Frequenz der NH-Bande zwar im Vergleich zu der entsprechenden KBr-Aufnahme um 20 cm<sup>-1</sup> erniedrigt (bei 3b) bzw. um 40 cm<sup>-1</sup> erhöht (bei 3n), ihre Lage ist jedoch konzentrationsunabhängig. Im Fall intermolekularer Wasserstoffbrücken hätte mit abnehmender Konzentration die freie NH-Streckschwingung im Bereich 3440-3400 cm<sup>-1</sup> sichtbar werden müssen (vgl. Lit. <sup>50)</sup>); sie wurde jedoch weder bei 3b noch bei 3n beobachtet.

Die durchweg niedrigere Frequenz der NH-Streckschwingung in den Carboxamiden 3 mit R<sup>3</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> deutet auf eine stärkere Wasserstoffbrücke als in Verbindungen mit R<sup>3</sup> = Alkyl. Die Frequenz erniedrigt sich - mit einer Ausnahme - auch jeweils von R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> über R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub> zu R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bei gleichem Rest R<sup>3</sup>.

Ergänzend ist zu bemerken, daß die Ringcarbonylschwingungen anderer N-acylierter 4-Oxazolin-2-one, in denen die Ringcarbonylgruppe nicht als H-Acceptor fungiert, erwartungsgemäß weni-

ger intensiv absorbieren und höhere Frequenzen als die Carboxamide 3 (Bereich:  $1760\text{--}1748\text{ cm}^{-1}$ ) liefern. Beispielsweise absorbieren in KBr das 3-Acetyl-4,5-diphenyl-4-oxazolin-2-on bei  $1784\text{ cm}^{-1}$  (Ringcarbonyl) und  $1728\text{ cm}^{-1}$  (Acetyl) <sup>51)</sup>, das 3-Acetyl-5-phenyl-4-oxazolin-2-on bei  $1780\text{ cm}^{-1}$  (Ringcarbonyl) und  $1720\text{ cm}^{-1}$  (Acetyl) <sup>39)</sup> und das mit 3f isoelektronische 3-Äthyloxycarbonyl-5-phenyl-4-oxazolin-2-on bei  $1800\text{ cm}^{-1}$  (Ringcarbonyl) und  $1725\text{ cm}^{-1}$  (Estercarbonyl) <sup>39)</sup>.

Die olefinische  $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung läßt sich nur bei  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Alkyl}$  eindeutig identifizieren; sie fehlt naturgemäß auch in den IR-Spektren der benzokondensierten Derivate 5. (Auch die Carboxamide 5 bilden eine intramolekulare Wasserstoffbrücke aus. 5a: NH bei  $3360\text{ cm}^{-1}$  in KBr; bei  $3365\text{ cm}^{-1}$  in  $\text{CCl}_4$ , konzentrationsunabhängig; s. oben.)

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Lösungen von 3 und 5 in  $\text{CDCl}_3$  (s. Tabelle 4) zeigen, daß der Austausch des NH-Wasserstoffs gegen Deuterium nach  $\text{D}_2\text{O}$ -Zugabe erst nach mehreren Tagen vollständig ist; bei  $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$  hat auch in dem genannten Zeitraum kein merklicher Austausch stattgefunden (3d und 3g konnten aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit nicht vermessen werden). Dieser Befund sowie die weitgehende Konzentrationsunabhängigkeit der NH-Signale lassen ebenfalls auf die oben erwähnte intramolekulare Wasserstoffbrücke schließen. Auch die bei besonders tiefem Feld erfolgende Resonanz des NH-Protons in Verbindungen mit  $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$  steht im Einklang mit der hier vorliegenden vergleichsweise stärkeren Wasserstoffbrücke (vgl. Lit. <sup>52)</sup>).

Die übrigen  $^1\text{H}$ -NMR-Daten entsprechen den Erwartungen; hinzuweisen ist nur noch auf die im Spektrum der Verbindung 3h sichtbare "long-range"-Kopplung ( $J = 1.5\text{ Hz}$ ) zwischen den Me-

thylgruppen in 4- und 5-Stellung (s. Tabelle 4).

Tabelle 4.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Carboxamide 3 (mit  $\text{R}^1$ -  $\text{R}^3$ )  
und 5 (mit  $[\text{R}]$ ) in  $\text{CDCl}_3^{\text{a)}$

| Verbin-<br>dung.       | -NH-                           | $\delta$ -Werte in [ppm]                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                            |
|------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                        |                                | $\text{R}^1, \text{R}^2$                                                                                                                                                                                                                          | $\text{R}^3$ oder $[\text{R}]$                                                                                             |
| <u>3a</u>              | 8.12 <sup>b)</sup><br>(breit)  | 7.20 (s, $\text{C}_6\text{H}_5$ ),<br>7.44 (s, $\text{C}_6\text{H}_5$ )                                                                                                                                                                           | 2.84 (d, $J = 5\text{Hz}$ , $\text{CH}_3$ )                                                                                |
| <u>3b</u>              | 8.13 <sup>b)</sup><br>(breit)  | 7.20 (s, $\text{C}_6\text{H}_5$ ),<br>7.42 (s, $\text{C}_6\text{H}_5$ )                                                                                                                                                                           | 1.17 (t, $J_1 = 7.5\text{Hz}$ , $\text{CH}_3$ )<br>3.29 (dq, $J_1 = 7.5\text{Hz}$ , $J_2 = 5\text{Hz}$ , $\text{CH}_2$ )   |
| <u>3c</u>              | 8.10 <sup>b)</sup><br>(breit)  | 7.19 (s, $\text{C}_6\text{H}_5$ ),<br>7.43 (s, $\text{C}_6\text{H}_5$ )                                                                                                                                                                           | 1.37 (s, $\text{CH}_3$ )                                                                                                   |
| <u>3e<sup>c)</sup></u> | 8.10 <sup>d)</sup><br>(breit)  | 7.30-7.72 (m, $\text{C}_6\text{H}_5$ , H)                                                                                                                                                                                                         | 3.02 (d, $J = 5\text{Hz}$ , $\text{CH}_3$ )                                                                                |
| <u>3f</u>              | 7.90 <sup>d)</sup><br>(breit)  | 7.25-7.60 (m, $\text{C}_6\text{H}_5$ , H)                                                                                                                                                                                                         | 1.26 (t, $J_1 = 7.5\text{Hz}$ , $\text{CH}_3$ )<br>3.42 (dq, $J_1 = 7.5\text{Hz}$ , $J_2 = 5.5\text{Hz}$ , $\text{CH}_2$ ) |
| <u>3h</u>              | 8.15 <sup>d)</sup><br>(breit)  | 2.01 (d, $J = 1.5\text{Hz}$ , $\text{CH}_3$ )<br>2.24 (d, $J = 1.5\text{Hz}$ , $\text{CH}_3$ )                                                                                                                                                    | 2.88 (d, $J = 5\text{Hz}$ , $\text{CH}_3$ )                                                                                |
| <u>3i</u>              | 8.20 <sup>d)</sup><br>(breit)  | 2.02 (s, $\text{CH}_3$ )<br>2.24 (s, $\text{CH}_3$ )                                                                                                                                                                                              | 1.21 (t, $J_1 = 7\text{Hz}$ , $\text{CH}_3$ )<br>3.33 (dq, $J_1 = 7\text{Hz}$ , $J_2 = 5.5\text{Hz}$ , $\text{CH}_2$ )     |
| <u>3k</u>              | 10.32 <sup>e)</sup><br>(breit) | 2.05 (s, $\text{CH}_3$ )<br>2.31 (s, $\text{CH}_3$ )                                                                                                                                                                                              | 7.00-7.60 (m, $\text{C}_6\text{H}_5$ )                                                                                     |
| <u>3l<sup>c)</sup></u> | 8.24 <sup>d)</sup><br>(breit)  | 1.16 (t, $J = 7.5\text{Hz}$ , $\text{CH}_3$ )<br>1.18 (t, $J = 7.5\text{Hz}$ , $\text{CH}_3$ )<br>2.42 (q, $J = 7.5\text{Hz}$ , $\text{CH}_2$ )<br>2.73 (q, $J = 7.5\text{Hz}$ , $\text{CH}_2$ )                                                  | 2.92 (d, $J = 5\text{Hz}$ , $\text{CH}_3$ )                                                                                |
| <u>3m<sup>c)</sup></u> | 8.26 <sup>d)</sup><br>(breit)  | 1.16 (t, $J = 7.5\text{Hz}$ , $\text{CH}_3$ )<br>1.18 (t, $J = 7.5\text{Hz}$ , $\text{CH}_3$ )<br>1.22 (t, $J = 7.5\text{Hz}$ , $\text{CH}_3$ )<br>2.42 (q, $J = 7.5\text{Hz}$ , $\text{CH}_2$ )<br>2.72 (q, $J = 7.5\text{Hz}$ , $\text{CH}_2$ ) | 3.37 (dq, $J = 7.5\text{Hz}$ , $J = 5.5\text{Hz}$ , $\text{CH}_2$ )                                                        |
| <u>3n</u>              | 10.41 <sup>e)</sup><br>(breit) | 1.19 (t, $J = 7.5\text{Hz}$ , $\text{CH}_3$ )<br>1.22 (t, $J = 7.5\text{Hz}$ , $\text{CH}_3$ )<br>2.44 (q, $J = 7.5\text{Hz}$ , $\text{CH}_2$ )<br>2.77 (q, $J = 7.5\text{Hz}$ , $\text{CH}_2$ )                                                  | 7.00-7.62 (m, $\text{C}_6\text{H}_5$ )                                                                                     |

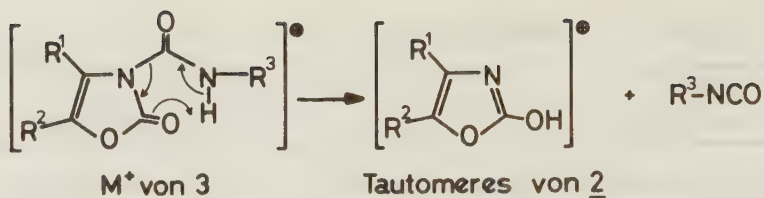
Tabelle 4. (Fortsetzung)

| Verbindung | -NH-                             | R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup>                                                                      | $\delta$ -Werte in [ppm]<br>R <sup>3</sup> oder [R]                                                                                     |
|------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <u>5a</u>  | ca.7.95 <sup>d)</sup><br>(breit) | 7.10-7.35 (m, 3H;<br>o-Phenylen)<br>7.95-8.15 (m, 1H;<br>o-Phenylen)                                 | 3.00 (d, J = 5 Hz, CH <sub>3</sub> )                                                                                                    |
| <u>5b</u>  | ca.8.05 <sup>d)</sup><br>(breit) | 7.12-7.35 (m, 3H;<br>o-Phenylen)<br>7.90-8.15 (m, 1H;<br>o-Phenylen)                                 | 1.26 (t, J <sub>1</sub> = 7.5 Hz, CH <sub>3</sub> )<br>3.45 (dq, J <sub>1</sub> = 7.5 Hz, J <sub>2</sub> =<br>5.5 Hz, CH <sub>2</sub> ) |
| <u>5c</u>  | 9.92 <sup>e)</sup><br>(breit)    | 6.96-7.60 (m, 8H; C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ,<br>o-Phenylen)<br>7.93-8.15 (m, 1H;<br>o-Phenylen) |                                                                                                                                         |

- a) Externer Standard TMS, wenn nicht anders angegeben.  
 b) Ca. 10 min nach D<sub>2</sub>O-Zugabe kein H-Austausch feststellbar.  
 c) Interner Standard TMS.  
 d) Proton wird nach mehrtägigem Stehenlassen in CDCl<sub>3</sub>/D<sub>2</sub>O gegen D ausgetauscht.  
 e) Proton wird nach mehrtägigem Stehenlassen in CDCl<sub>3</sub>/D<sub>2</sub>O nicht gegen D ausgetauscht.

### 3.2 Massenspektren

Die Massenspektren der Carboxamide 3 und 5 zeichnen sich allgemein durch schwache Molpeaks aus (s. Tabelle 5). Allen Spektren gemeinsam ist ein starker M<sup>+</sup>- R<sup>3</sup>NC=O-Peak (bei 3) bzw. M<sup>+</sup>-RNC=O-Peak (bei 5), der entweder durch thermische Dissoziation (vgl. Kap. 4.1.2, S. 20) oder durch eine McLafferty-Umlagerung von 3 bzw. 5 hervorgerufen wird (vgl. Lit. <sup>53)</sup>):



Dementsprechend sind auch - mit Ausnahme des unter den gegebenen Bedingungen instabilen tert-Butylisocyanats [ $\text{R}^3 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ] - die Peaks der abgespaltenen Isocyanate  $\text{R}^3\text{NCO}$  oder  $\text{RNCO}$  anzutreffen. Die Interpretation weiterer Peaks erscheint wenig sinnvoll, da sich hier lediglich die Zerfallsreihen von 2 bzw. 4 mit denen der Isocyanate überlagern.

Tabelle 5. MS-Daten der Carboxamide 2 und 5, gemessen mit dem VARIAN-MAT-Gerät CH-5-D (70eV)

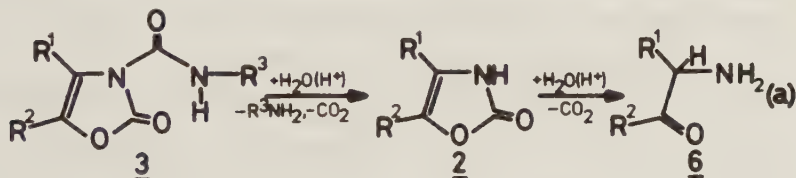
| Verb.     | $\text{R}^1$           | $\text{R}^2$           | $\text{R}^3(\text{R})$    | $\text{M}^+$      | $\text{M}^+ - \text{R}^3\text{NCO}$<br>( $\text{M}^+ - \text{RNCO}$ ) | $\text{R}^3\text{NCO}$<br>( $\text{RNCO}$ ) |
|-----------|------------------------|------------------------|---------------------------|-------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| <u>2a</u> | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C H}_3$            | 294 ( 2%)         | 237 (100%)                                                            | 57 ( 15%)                                   |
| <u>2b</u> | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_2\text{H}_5$    | 308 (0.8%)        | 237 ( 91%)                                                            | 71 (100%)                                   |
| <u>2c</u> | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | 336 (<1%)         | 237 (100%)                                                            | --                                          |
| <u>2d</u> | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$    | 356 (0.3%)        | 237 ( 20%)                                                            | 119 ( 21%)                                  |
| <u>2e</u> | H                      | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C H}_3$            | 218 <sup>a)</sup> | 161 <sup>a)</sup>                                                     | 57 <sup>a)</sup>                            |
| <u>2f</u> | H                      | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_2\text{H}_5$    | 232 <sup>a)</sup> | 161 <sup>a)</sup>                                                     | 71 <sup>a)</sup>                            |
| <u>2g</u> | H                      | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$    | 280 <sup>a)</sup> | 161 <sup>a)</sup>                                                     | 119 <sup>a)</sup>                           |
| <u>2h</u> | $\text{C H}_3$         | $\text{C H}_3$         | $\text{C H}_3$            | 170 ( 17%)        | 113 (100%)                                                            | 57 ( 63%)                                   |
| <u>2i</u> | $\text{C H}_3$         | $\text{C H}_3$         | $\text{C}_2\text{H}_5$    | 184 ( 8%)         | 113 (100%)                                                            | 71 ( 29%)                                   |
| <u>2k</u> | $\text{C H}_3$         | $\text{C H}_3$         | $\text{C}_6\text{H}_5$    | 232 ( 17%)        | 113 (100%)                                                            | 119 ( 70%)                                  |
| <u>2l</u> | $\text{C}_2\text{H}_5$ | $\text{C}_2\text{H}_5$ | $\text{C H}_3$            | 198 ( 3%)         | 141 ( 61%)                                                            | 57 ( 8%)                                    |
| <u>2m</u> | $\text{C}_2\text{H}_5$ | $\text{C}_2\text{H}_5$ | $\text{C}_2\text{H}_5$    | 212 ( 23%)        | 141 (100%)                                                            | 71 ( 21%)                                   |
| <u>2n</u> | $\text{C}_2\text{H}_5$ | $\text{C}_2\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$    | 260 ( 4%)         | 141 (100%)                                                            | 119 ( 9%)                                   |
| <u>5a</u> |                        |                        | $\text{C H}_3$            | 192 ( 15%)        | 135 (100%)                                                            | 57 ( 40%)                                   |
| <u>5b</u> |                        |                        | $\text{C}_2\text{H}_5$    | 206 ( 10%)        | 135 ( 99%)                                                            | 71 ( 47%)                                   |
| <u>5c</u> |                        |                        | $\text{C}_6\text{H}_5$    | 254 ( 13%)        | 135 (100%)                                                            | 119 ( 33%)                                  |

- a) Keine Intensitätsangabe, da Basispeak (100%) fehlt; gemessen mit dem VARIAN-Gerät MAT 111-GNOM (80eV) <sup>39)</sup>.

#### 4.4 Umlagerung der 2-Oxo-4-oxazolin-3-carboxamide

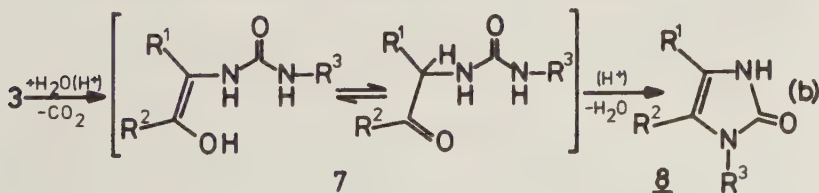
Beim Angriff wäßriger Säuren lassen N-acylierte Verbindungen vom Typ 3 im wesentlichen zwei Reaktionsfolgen erwarten:

Weg (a): Amidhydrolyse in der Seitenkette und Ringöffnung zu  $\alpha$ -Aminoketonen 6 (vgl. Kap. 4.6).



| <u>6</u> | R <sup>1</sup>                | R <sup>2</sup>                |
|----------|-------------------------------|-------------------------------|
| <u>a</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |
| <u>b</u> | H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |
| <u>c</u> | C H <sub>3</sub>              | C H <sub>3</sub>              |
| <u>d</u> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |

Weg (b): Ringhydrolyse unter Bildung von  $\beta$ -Oxoharnstoffderivaten 7 und anschließender Ringschluß zu 4-Imidazolin-2-onen 8<sup>a)</sup>.



(R<sup>1</sup> - R<sup>3</sup> siehe bei 8)

R<sup>1</sup> - R<sup>3</sup> siehe  
Tabelle 6

a) Die 4-Imidazolin-2-one 8 sind - wie bereits auf S. 18 er-

läutert - schematisch als Decarboxylierungsprodukte von XXIII (Schema 3, S. 16; B'= O, R'= H) aufzufassen. Da in Wirklichkeit jedoch bereits die Verbindungen XX bzw. XXI decarboxylieren, wurde die obige Formulierung (2  $\rightarrow$  7  $\rightarrow$  8) gewählt. Zur Theorie der Ringhydrolyse siehe Kap. 4.5.

---

In der Tat entwickeln Lösungen von 2 in einer Mischung aus Eisessig und 63 proz. Bromwasserstoffsäure oder in 37 proz. Salzsäure beim Erhitzen sofort Kohlendioxid <sup>a)</sup>. Die in Tabelle 6 aufgeführten Ausbeuten zeigen die weitgehende Umlagerung der durch Phenylreste substituierten Verbindungen 2 über den Weg (b) zu 8. Merkllich niedrigere Ausbeuten an 8 findet man bei der Umsetzung rein aliphatisch substituierter Carboxamide 2, da diese zu einem beträchtlichen Teil auf dem Konkurrenzweg (a) abgebaut werden. Die dabei entstehenden  $\alpha$ -Aminoketone 6 werden im Verlauf der Aufarbeitung von 8 durch die Einwirkung von Kaliumcarbonat und Luftsauerstoff in die entsprechenden Pyrazine umgewandelt <sup>b)</sup>. Letztere bilden bei der Sublimation oder Destillation der Rohprodukte 8 den größten Teil des Vorlaufs.

---

a) Die Verwendung von konz. Schwefelsäure (vgl. Diplomarbeit <sup>39)</sup>) erwies sich als ungünstig, da u. a. Sulfonierungen an den Phenylresten (durch Neutralisation mit Bariumcarbonat und Absaugen des unlöslichen Bariumsulfats lassen sich die wasserlöslichen Bariumsulfonate gewinnen) und Oxidationen an den Alkylresten (erkennbar an der bei leichtem Erwärmen einsetzenden SO<sub>2</sub>-Entwicklung) stattfinden.

b) Das bei der Darstellung von 8h und 8i anfallende Tetramethylpyrazin 2 ließ sich erwartungsgemäß auch durch Hydrolyse des 4.5-Dimethyl-4-oxazolin-2-ons (2c) mit 37 proz. Salzsäure und nachfolgende Alkalisierung der entstandenen 3-Aminobutan-2-on-hydrochlorid (6c.HCl)-Lösung unter Luftzutritt synthetisieren:

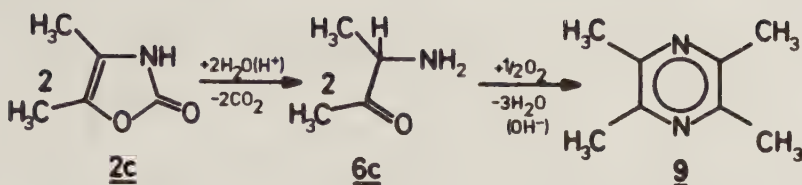


Tabelle 6. 4-Imidazolin-2-one 8 durch Umlagerung von 3;  
(1): in Eisessig/63 proz. Bromwasserstoffsäure (10:1), (2): in 37 proz. Salzsäure.

| <u>8</u> | R <sup>1</sup>                | R <sup>2</sup>                | R <sup>3</sup>                   | %<br>Ausb. | Säu-<br>re | Schmp. [°C]                                     |
|----------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|------------|------------|-------------------------------------------------|
| <u>a</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C H <sub>3</sub>                 | 97         | (1)        | 271-272° (Lit. <sup>54</sup> ) 274-275°)        |
| <u>b</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | 93         | (1)        | 259° (Lit. <sup>55</sup> ) 260°)                |
| <u>c</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | -          | a)         |                                                 |
| <u>d</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>    | 94         | (1)        | 296-300° [Lit. <sup>56</sup> ] 295-300° (Zers.) |
| <u>e</u> | H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C H <sub>3</sub>                 | 98         | (1)        | 162-163° (Lit. <sup>57</sup> ) 165°)            |
| <u>f</u> | H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | 95         | (1)        | 125-126° (vgl. Lit. <sup>17</sup> )             |
| <u>g</u> | H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>    | 97         | (1)        | 241-242° (Lit. <sup>44</sup> ) 241-244°)        |
| <u>h</u> | C H <sub>3</sub>              | C H <sub>3</sub>              | C H <sub>3</sub>                 | 86         | (2)        | >105° Pikrat: 139-140°                          |
| <u>i</u> | C H <sub>3</sub>              | C H <sub>3</sub>              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | 66         | (2)        | >90° Pikrat: 121-122°                           |
| <u>k</u> | C H <sub>3</sub>              | C H <sub>3</sub>              | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>    | 92         | (1)        | 213-215° (Lit. <sup>58</sup> ) keine Angabe)    |
| <u>l</u> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C H <sub>3</sub>                 | 60         | (2)        | 64- 68° Pikrat: 115°                            |
| <u>m</u> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | 44         | (2)        | 82°                                             |
| <u>n</u> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>    | 85         | (1)        | 174-175°                                        |

a) 8c kann nicht aus 3c hergestellt werden. Näheres siehe  
Kap. 4.6.

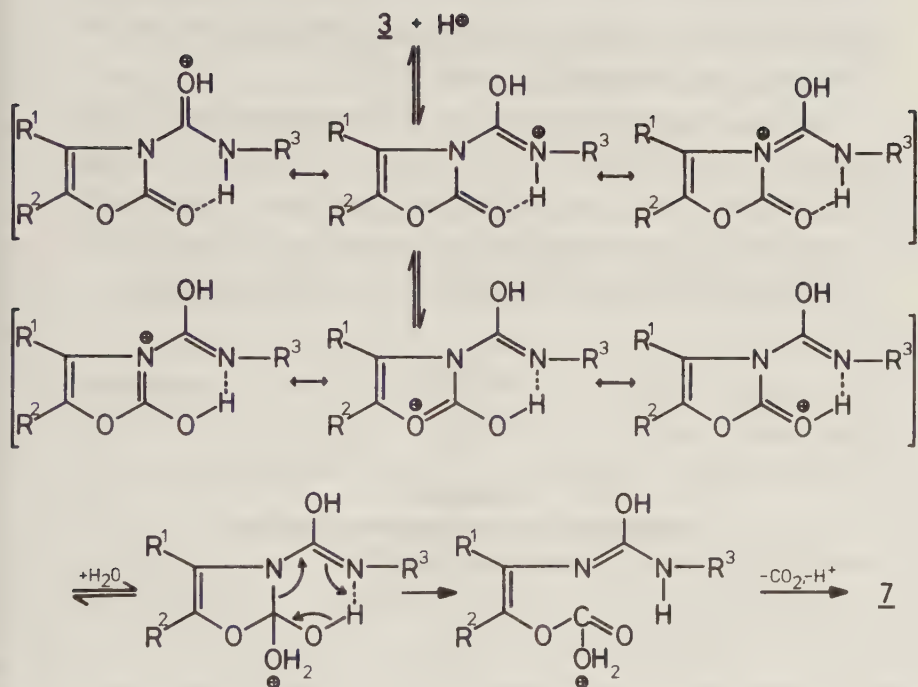
Die Verbindungen 8h und 8i haben keine scharfen Schmelzpunkte (s. Tabelle 6), sie wurden daher - wie auch 8l - zusätzlich durch ihre leicht zugänglichen Pikrate (vgl. Lit.<sup>59</sup>) charakterisiert.

Die 2-Oxobenzoxazolin-3-carboxamide 5 lagern sich weder in 37 proz. Salzsäure noch in Eisessig/63 proz. Bromwasserstoffsäure (10:1) um. Statt dessen werden sie durchweg langsam unter Bildung des 2(3H)-Benzoxazolons (4) hydrolysiert. 4 spaltet beim längeren Kochen ebenfalls Kohlendioxid ab und geht in o-Aminophenol über (vgl. Lit.<sup>60</sup>).

#### 4.5 Mechanismus der Umlagerung

Die Carboxamide 2 sind auf Grund der Mesomeriefähigkeit amidartiger Systeme vermutlich planar. Dafür spricht auch die Lage des UV-Maximums der Verbindung 3h (in H<sub>2</sub>O:  $\lambda_{\text{max}} = 231 \text{ nm}$ ); 4,5-dialkylierte 4-Oxazolin-2-one 2 absorbieren vergleichsweise unter 210 nm<sup>61</sup>). Bei der Einwirkung von Säuren wird wahrscheinlich entweder die Ring- oder die Seitenkettencarbonylgruppe protoniert (vgl. Lit.<sup>62,63</sup>). Letzteres ist eher anzunehmen, da die Ringcarbonylgruppe bereits durch die intramolekulare Wasserstoffbrücke beansprucht wird. Das gebildete Kation dürfte ebenfalls planar sein und durch Mesomerie und tautomere Formen stabilisiert werden.

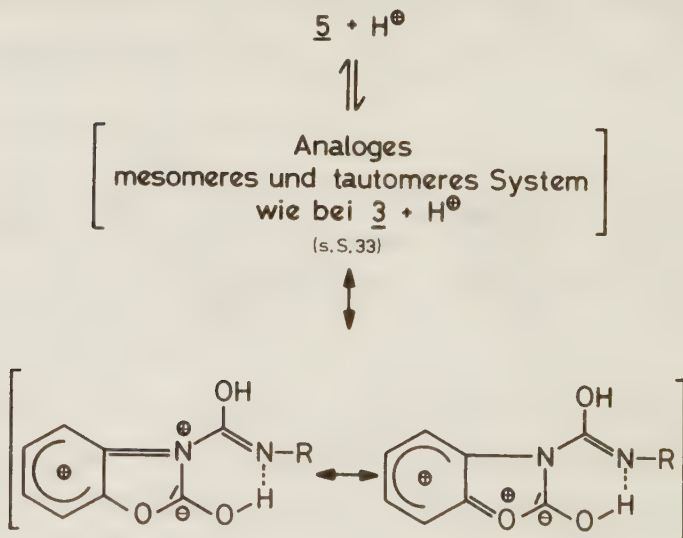
Weiter ist anzunehmen, daß der Angriff von Wasser durch die Tautomerie erleichtert wird. Der Heterocyclus kann sich unter gleichzeitiger Lösung der (C-2)-N -Bindung und O-H -Bindung und Neuknüpfung der N-H -Bindung öffnen. Reaktionsprodukt ist ein Kohlensäurehalbester, der unter Decarboxylierung in den  $\beta$ -Oxoharnstoff 7 übergeht, der seinerseits zu 8 kondensiert.



Sowohl bei der Verwendung von Eisessig/63 proz. Bromwasserstoffsäure als auch 37 proz. Salzsäure nehmen die Ausbeuten an **8** bei der Umsetzung von Verbindungen **2** mit gleichem Rest  $\text{R}^3$  von  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$  über  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$  zu  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$  deutlich ab (vgl. Tabelle 6, S. 31). Parallel dazu nimmt die Elektronendichte im Heterocyclus bzw. in der Ringcarbonylgruppe zu, erkennbar an einer leichten Verstärkung der Wasserstoffbrücke (Senkung der NH-Frequenz in den IR-Spektren von **2**, s. Tabelle 3, S. 22; Verschiebung des  $^1\text{H}$ -NMR-Signals der NH-Gruppe zu tieferem Feld, s. Tabelle 4, S. 26). Im gleichen Sinne dürfte einerseits die Protonierung der Seitenkettencarbonylgruppe geringfügig erleichtert und andererseits der Angriff

von Wasser am C-2 des Kations von 2 erschwert werden, so daß unter Umständen ein schlechteres Verhältnis zwischen Umlagerung und Konkurrenzreaktion bewirkt wird.

Völlig unterbunden wird der Angriff von Wasser am C-2 des Kations der Carboxamide 5. Hier gleicht offenbar der zusätzliche mesomere Effekt des anellierten Benzolkerns die durch Wasserstoffbrücke und Tautomerie erfolgende Aktivierung des C-2 weitgehend aus (in den nachstehenden Formeln angedeutet).



Bemerkenswert ist hier auch der sehr langsame Verlauf der "Konkurrenzreaktion" (vgl. Weg (a) S. 29), die zuerst zum 2(3H)-Benzoxazon (4) und später zum o-Aminophenol führt (vgl. S. 32). Z.B. hat sich nach zweistündigem Kochen einer Lösung von 5c in Eisessig/63 proz. Bromwasserstoffsäure (10:1) erst ca. 1% der Substanz umgesetzt.

Analog den Carboxamiden 5 lassen sich N-unsubstituierte

2(3H)-Benzoxazolone nur sehr schwer säurekatalytisch öffnen<sup>64)</sup>.

Neben den direkt am Heterocyclus befindlichen Substituenten scheint insbesondere bei den Carboxamiden 2 auch der Rest  $R^3$  einen Einfluß auf den Umfang der Umlagerung zu haben. Die höchsten Ausbeuten an 4-Imidazolin-2-onen 8 findet man jeweils bei  $R^3 = C_6H_5$ . Die entsprechenden Carboxamide 2 bilden aufgrund des Elektronensogs des Phenylrestes die stärksten Wasserstoffbrücken aus (s. Kap. 4.3.1, S. 21); damit wird vermutlich gerade im Kation von 2 (S. 33) eine starke Polarisierung der Ringcarbonylgruppe ermöglicht und die Tautomerie erleichtert. Da jedoch verschiedene Lösungsmittel und Aufarbeitungsmethoden zur Anwendung kamen, sind die Aubeuteangaben nur bedingt vergleichbar.

Die experimentellen Beobachtungen stützen den vorgeschlagenen Mechanismus der Ringöffnung von 2, können aber eine ebenfalls mögliche  $A_{AC}2$ -Esterhydrolyse, wie sie in Kap. 3.2 formuliert (vgl. Schema 3, S. 16) und von  $\alpha$ -Acyl- $\gamma$ -lactonen her bekannt ist<sup>2,65,66)</sup>, nicht ausschließen.

#### 4.6 Umlagerung und Hydrolyse von N-tert-Butyl-2-oxo-4,5-diphenyl-3-carboxamid

Überraschenderweise reagiert N-tert-Butyl-2-oxo-4,5-diphenyl-4-oxazolin-3-carboxamid (3c) in Eisessig/63 proz. Bromwasserstoffsäure (10:1) bei Rückflußtemperatur nicht wie erwartet (Kap. 4.4) in hoher Ausbeute zum 1-tert-Butyl-4,5-diphenyl-4-imidazolin-2-on (8c); statt dessen entsteht in 51 proz. Ausbeute eine äquimolare Mischung aus ( $\pm$ )- $\alpha$ -Benzoylbenzylammoniumbromid (6a·HBr) (Desylaminhydrobromid) und tert-Butylammonium-

umbromid und in 44 proz. Ausbeute das 4.5-Diphenyl-4-imidazol-in-2-on (11) (s. Schema 4, S. 37). Durch DC-Kontrolle der Reaktion läßt sich 4.5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on (2a) als Zwischenstufe nachweisen.

#### .6.1 Desylamin aus 4.5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on

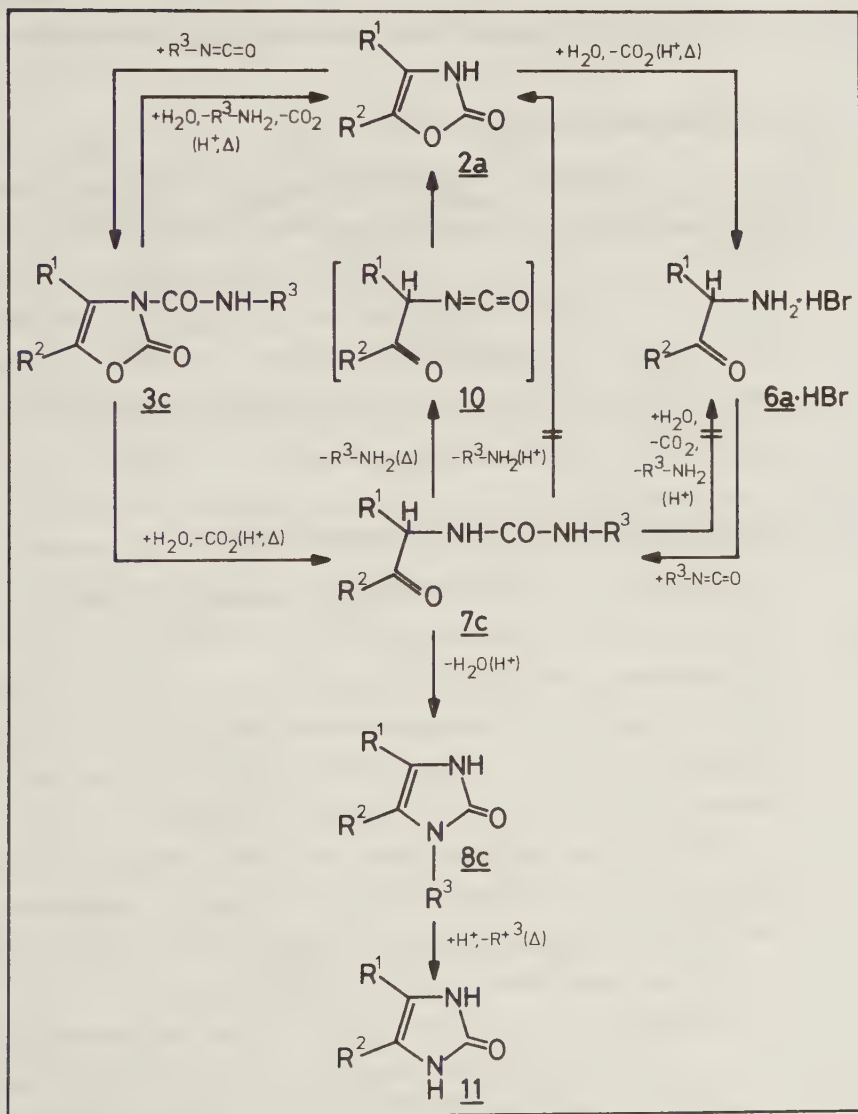
Die Vermutung, daß 2a bei der Umsetzung von 3c die Vorstufe von 6a.HBr ist, erwies sich als richtig. Reines 4.5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on (2a) hydrolysiert im gleichen Medium in der Siedehitze innerhalb von 2 Stunden nahezu quantitativ zu Desylaminhydrobromid (6a.HBr). Damit eröffnet sich über 2a, das sehr leicht aus Benzoin und Urethan oder Kaliumcyanat zugänglich ist <sup>13,22</sup>, ein bequemer neuer Weg zur Darstellung des Desylamins (6a) (Über andere Darstellungsmethoden s. Lit. <sup>67</sup>). Die freie Base kann aus der wäßrigen Lösung des Hydrobromids 6a.HBr mittels  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Extraktion mit Benzol gewonnen werden; vgl. Lit. <sup>68</sup>.

#### .6.2 4.5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on aus N-( $\alpha$ -Benzoylbenzyl)-N'-tert-butylharnstoff

Da das intermediäre 4.5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on (2a) - außer direkt aus 3c - möglicherweise auch auf dem Weg  $3c \rightarrow 7c \rightarrow 2a$ , also durch Cyclisierung des in der Reaktion  $3c \rightarrow 11$  als Zwischenprodukt angenommenen ( $\pm$ )-N-( $\alpha$ -Benzoylbenzyl)-N'-tert-butylharnstoffs (7c) entstehen kann (s. Schema 4, S. 37), wurde die Reaktivität des aus Desylaminhydrobromid (6a.HBr) und tert-Butylisocyanat in Gegenwart von Triäthylamin synthetisierbaren 7c (vgl. Lit. <sup>17</sup>) geprüft.

In der Tat läßt sich 7c beim trockenen Erhitzen auf 200°C un-

Schema 4. Umlagerung und Hydrolyse des N-tert-Butyl-2-oxo-4,5-diphenyl-4-oxazolin-3-carboxamids (3c) ( $R^1 = R^2 = C_6H_5$ ,  $R^3 = \text{tert-Butyl}$ )



ter Abspaltung von tert-Butylamin in 2a überführen (Ausbeute 39%). Nebenprodukte sind u. a. 1,3-Di-tert-butylharnstoff, dessen Entstehung in Kap. 5.1 erläutert wird, und Spuren des 4-Imidazolin-2-ons 11. 4,5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on (2a) bildet sich möglicherweise über das  $\alpha$ -Benzoylbenzylisocyanat (10)

#### 4.6.3 4,5-Diphenyl-4-imidazolin-2-on

Löst man den  $\beta$ -Oxoharnstoff 7c jedoch in Eisessig/63 proz. HBr und kocht unter Rückfluß, so erhält man quantitativ das 4,5-Diphenyl-4-imidazolin-2-on (11). Damit sind auf dem Weg 3c  $\rightarrow$  11 die Hydrolysemöglichkeiten 7c  $\rightarrow$  2a  $\rightarrow$  6a·HBr und 7c  $\rightarrow$  6a·HBr ausgeschlossen (s. Schema 4, S. 37); Verbindungen des Typs 11 sind gegenüber hydrolysierenden Medien äußerst resistent <sup>69)</sup>.

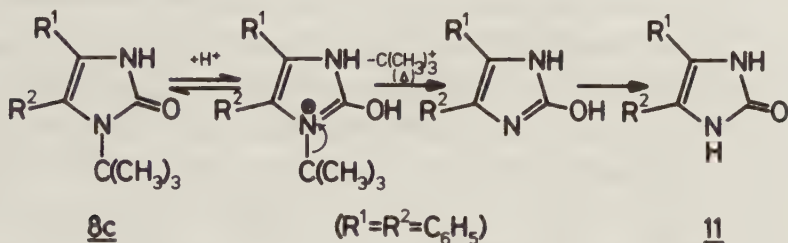
#### 4.6.4 1-tert-Butyl-4,5-diphenyl-4-imidazolin-2-on

Die Synthese des 1-tert-Butyl-4,5-diphenyl-4-imidazolin-2-ons (8c) gelingt durch Rühren einer Lösung des  $\beta$ -Oxoharnstoffs 7c in Eisessig/63 proz. HBr bei 20°C (vgl. Lit. <sup>57)</sup>); 8c fällt nach einiger Zeit in farblosen Kristallen aus (Ausbeute 90%). Die Substanz kann aus Dioxan umkristallisiert werden; sie ist bereits unterhalb von 200°C thermisch instabil.

Durch Erhitzen in Eisessig/63 proz. HBr wird 8c in 99 proz. Ausbeute in 4,5-Diphenyl-4-imidazolin-2-on (11) umgewandelt. Daher findet man auch bei der Umsetzung von 3c im gleichen Medium 11 und nicht das 1-tert-Butylderivat 8c.

Bei der Reaktion 8c  $\rightarrow$  11 handelt es sich mit Sicherheit um eine säurekatalysierte monomolekulare Alkyl-Stickstoff-Spaltung ( $A_{Al}1$ ) (vgl. Lit. <sup>70,71)</sup>), wie sie für bestimmte Amide

und Harnstoffderivate nicht ungewöhnlich ist <sup>72)</sup>; auch gewisse Benzimidazolin-2-one lassen sich auf diese Weise entalkylieren (Lit. <sup>73)</sup>). Das neben dem 4.5-Diphenyl-4-imidazolin-2-on (11) entstandene tert-Butyl-Kation bildet im vorherrschenden Reaktionsmedium zahlreiche Folgeprodukte, auf deren Isolierung verzichtet wurde.

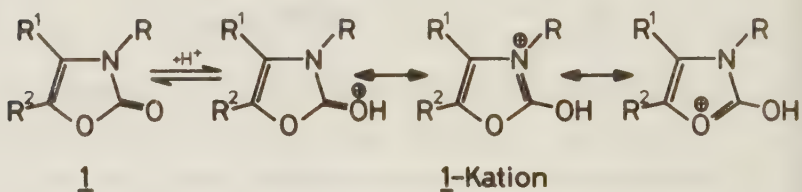


Die vorliegenden Ergebnisse (Kap. 4.6) stützen die in Kap. 4.4 und Kap. 4.5 formulierte Hypothese über die kurzlebige - experimentell bisher nicht nachgewiesene - Existenz der  $\beta$ -Oxo-harnstoffe 7 in der Reaktionsfolge 3  $\rightarrow$  8 und beweisen den Konkurrenzweg 3  $\rightarrow$  2  $\rightarrow$  6 (s. S. 29).

## 5. Reaktionen von 4-Oxazolin-2-onen mit Aminen

In der Literatur <sup>5,13,14)</sup> ist mehrfach die Bemerkung anzutreffen, das 4,5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on (2a) und sein N-Phenyl-derivat 12 besäßen gegenüber nucleophilen Reagenzien eine extreme Stabilität.

Die Beobachtung, daß die Hydrolyse von 2a in Eisessig/63 proz. HBr (Kap. 4.6.1), nicht aber in rauchender Salzsäure oder Eisessig/37 proz. HCl gelingt, zeigt bereits deutlich, daß gerade bei der Reaktion mit schwachen Nucleophilen eine vorherige Aktivierung des Heterocyclus - in diesem Fall in Form der Protonierung - notwendig ist.



(2a: Formel 1 mit  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R} = \text{H}$ )

(12: Formel 1 mit  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ )

Daher stellte sich die Frage, ob nicht auch andere nucleophile Reaktionen an 2a bzw. 12 durch geeignete Katalysatoren erzwungen werden können. Im Zusammenhang mit der Umlagerung von 2-Oxo-4-oxazolin-3-carboxamiden 3 in 4-Imidazolin-2-one (Kap. 4.4) interessierte insbesondere, ob Vertreter der letztgenannten Verbindungsklasse auch direkt durch Reaktion von 2a und 12 mit primären Aminen darstellbar sind.

### 5.1 4-Imidazolin-2-one

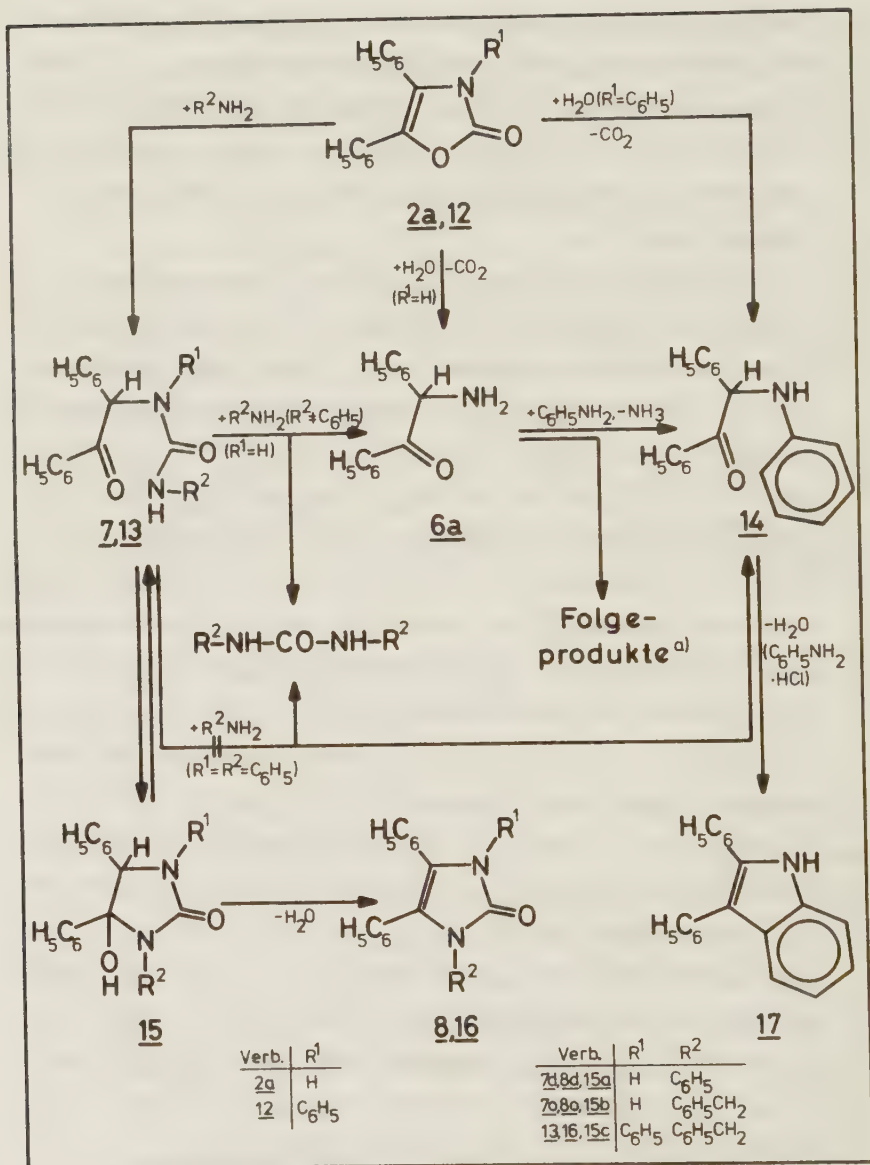
In der Siedehitze werden 2a und 12 (vgl. Lit. <sup>59)</sup>) in 5h v

Anilin nicht und 12 von Benzylamin nur unbedeutend angegriffen. Dagegen ist 2a nach zweistündigem Kochen mit Benzylamin nicht mehr nachweisbar (DC-Kontrolle); Reaktionsprodukt ist jedoch nicht das nach Lit.<sup>40,47)</sup> zu erwartende substituierte 5-Hydroxyimidazolidin-2-on 15b (s. Schema 5, S. 42), sondern das entsprechende 4-Imidazolin-2-on 8o (Ausbeute: 10-20%) neben 1,3-Dibenzylharnstoff.

Das letzte Ergebnis zeigt, daß hier die Aminolyse des 4,5-Diphenyl-4-oxazolin-2-ons (2a) zum  $\beta$ -Oxoharnstoff 7o gelingt. 7o wird seinerseits, entweder weil er eine lange Lebensdauer besitzt oder aber unter den gegebenen Reaktionsbedingungen mit seinem Cyclisierungsprodukt 15b im Gleichgewicht liegt (vgl. Lit.<sup>17)</sup>), zum größten Teil durch überschüssiges Benzylamin zum 1,3-Dibenzylharnstoff umaminiert. Liegt tatsächlich ein tautomeres Oxo-Cyclo-Gleichgewicht vor, so kann das 5-Hydroxyimidazolidin-2-on 15b nur noch durch irreversible Dehydratation zum 4-Imidazolin-2-on 8o aus dem Gleichgewicht 7o  $\rightleftharpoons$  15b entfernt werden. Die Dehydratation dürfte jedoch im vorherrschenden Medium (Benzylamin) nur sehr langsam erfolgen, da diese Reaktion durch Protonen katalysiert wird (vgl. Lit.<sup>40,47)</sup>). Ergänzend ist zu bemerken, daß bei der unter Abspaltung von tert-Butylamin und Bildung von 4,5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on (2a) verlaufenden Thermolyse des ( $\pm$ )-N-( $\alpha$ -Benzoylbenzyl)-N'-tert-butylharnstoffs (7c) (s. Kap. 4.6.2, S. 36) eine analoge Umaminierung als Nebenreaktion zu beobachten ist. Hier wird 7c zum Teil durch bereits abgespaltenes tert-Butylamin zum 1,3-Di-tert-butylharnstoff umaminiert (vgl. auch Schema 2, S. 14: Reaktion VII  $\rightarrow$  X; R' = tert-Butyl, B = NH).

Um die 4-Oxazolin-2-one 2a und 12 in brauchbaren Ausbeuten

Schema 5. Reaktionen von 4-Oxazolin-2-onen mit Aminen



a) Die aus 6a und Benzylamin resultierenden Folgeprodukte wurden nicht isoliert.

in die 4-Imidazolin-2-one 8 ( $R^1 = H$ ) und 16 ( $R^1 = C_6H_5$ ) umzuwandeln, ist daher nicht nur eine Katalyse der Ringöffnung, sondern auch eine Katalyse der gewünschten Folgereaktionen notwendig. Als Katalysatoren bieten sich die Hydrochloride der eingesetzten Amine an, da die Reaktionskette 2a (12)  $\rightarrow$  8 (16) (s. Schema 5, S. 42) prinzipiell durch Protonen katalysierbar ist (zu den einzelnen Reaktionsschritten vgl. Kap. 4 und Lit. 40, 47, 57) und andererseits die Nucleophilie der Amine nicht beeinträchtigt wird.

In der Tat erhöht sich nach Zusatz von Benzylaminhydrochlorid die Ausbeute an 8o bei der Umsetzung von 4.5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on (2a) mit Benzylamin beträchtlich; ganz unterdrücken läßt sich allerdings die 1.3-Dibenzylharnstoff-Bildung nicht. Auch 3.4.5-Triphenyl-4-oxazolin-2-on (12) wird nach dieser Methode bei 180-190°C in 1-Benzyl-3.4.5-triphenyl-4-imidazolin-2-on (16) überführt. Selbst das schwach basische Anilin setzt sich bei Rückflußtemperatur und Anwesenheit seines Hydrochlorids mit 2a in 43 proz. Ausbeute zum 1.4.5-Triphenyl-4-imidazolin-2-on (8d) um; Nebenprodukt ist 2.3-Diphenylindol (17). Letzteres entsteht, da 1.3-Diphenylharnstoff nicht isoliert werden konnte, nicht als Folge einer Umaminierung des  $\beta$ -Oxoharnstoffs 7d ( $R^1 = H$ ,  $R^2 = C_6H_5$ ), sondern als Folge der Hydrolyse von 2a, die durch das bei der Umsetzung 2a  $\rightarrow$  8d frei werdende Wasser ermöglicht wird. Das dabei zunächst gebildete Desylamin (6a) reagiert mit Anilin/Anilinhydrochlorid in bekannter Weise zum N-Phenyldesylamin 14 oder einem entsprechenden reaktiven Azomethin, das seinerseits zum 2.3-Diphenylindol (17) kondensiert <sup>74</sup>); die Bildung von 17 wurde in einem unter gleichen Bedingungen durchgeführten Ver-

such mit Desylaminhydrobromid (6a·HBr) bestätigt.

Um die konkurrierende Hydrolyse zu unterbinden, sollte bei der Verwendung schwach basischer Amine mit einem großen Überschuß an freiem Amin gearbeitet und das Reaktionswasser - z.B. durch Destillation - schnell entfernt werden. Dieses Verfahren ist jedoch nur dann anwendbar, wenn entweder keine Möglichkeit oder eine relativ geringe Tendenz zur Indolbildung besteht, da die Reaktionsfolge 2a → 6a → 14 → 17 wie auch die im folgenden Abschnitt (Kap. 5.2) beschriebene Kette 12 → 14 → 17 mit katalytischen Mengen Wasser auskommt. So gelingt es z.B. nicht, die Ausbeute an 1,4,5-Triphenyl-4-imidazolin-2-on (8d) zu erhöhen, indem man 4,5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on (2a) langsam in geschmolzenes Anilinhydrochlorid (200-210°C) einträgt und die sich entwickelnde Salzsäure (H<sub>2</sub>O und HCl; der Chlorwasserstoff stammt aus dem vorgelagerten Dissoziationsgleichgewicht :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2\cdot\text{HCl} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2 + \text{HCl}$ ) sofort mit einem Stickstoffstrom entfernt.

## 5.2 2,3-Diphenylindol

Erschwert - wie bei der Verbindung 12 - zusätzlich ein Phenylrest in 3-Stellung ( $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) den Angriff von Anilin, so wird die hydrolytische Ringöffnung zur Hauptreaktion. Neben 2,3-Diphenylindol (17) konnten hier weder 1,3,4,5-Tetraphenyl-imidazolin-2-on noch 1,3-Diphenylharnstoff isoliert werden. 3,4,5-Triphenyl-4-oxazolin-2-on (12) lagert sich daher ausschließlich auf dem Weg 12 → 14 → 17 um.

6. Spektren der 4-Imidazolin-2-one6.1 IR-Spektren

Das assoziierte NH der 4-Imidazolin-2-one 8 absorbiert im IR (s. Tabelle 7) bei  $3160\text{--}3130\text{ cm}^{-1}$  und  $3085\text{--}3010\text{ cm}^{-1}$  (vgl. Lit. 75)); im letztgenannten Bereich treten Überlagerungen mit CH-Streckschwingungen der  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Reste und der olefinischen CH-Gruppe (bei 8e-g) auf. Wie beim 4,5-Diphenyl-4-imidazolin-2-on (11) <sup>51,76</sup>, seinem 1-Methylderivat 8a <sup>76</sup>) und den N-unsubstituierten 4-Oxazolin-2-onen 2 <sup>51</sup>) findet man auch in den IR-Spektren von 8b-n auf Grund intermolekularer Wasserstoffbrücken weitere breite Banden im Bereich  $3000\text{--}2540\text{ cm}^{-1}$ .

Tabelle 7. IR-Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ] der 4-Imidazolin-2-one 8 in KBr

| <u>8</u> | R <sup>1</sup>         | R <sup>2</sup>         | R <sup>3</sup>                       | $\nu_{\text{N-H}}$ | $\nu_{\text{N-H}}/\nu_{\text{C=O}}$ | $\nu_{\text{C=O}}$ | $\nu_{\text{C=C}}$ | $\nu_{\text{N-H}}$ |
|----------|------------------------|------------------------|--------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| <u>a</u> | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C H}_3$                       | 3140               | 3050                                | 1665               | ?                  | 833                |
| <u>b</u> | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_2\text{H}_5$               | 3135               | 3051                                | 1665               | ?                  | 812                |
| <u>c</u> | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}(\text{CH}_3)_3$            | 3130               | 3050                                | 1665               | ?                  | ?                  |
| <u>d</u> | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$               | 3140               | 3052                                | 1678               | ?                  | ?                  |
| <u>e</u> | H                      | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C H}_3$                       | 3133               | 3053 <sup>a)</sup>                  | 1660               | 1620               | 820                |
| <u>f</u> | H                      | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_2\text{H}_5$               | 3135               | 3050 <sup>a)</sup>                  | 1660               | 1613               | 818 <sup>a)</sup>  |
| <u>g</u> | H                      | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$               | 3137               | 3042                                | 1673               | 1615               | 822                |
| <u>h</u> | $\text{C H}_3$         | $\text{C H}_3$         | $\text{C H}_3$ <sup>b)</sup>         | 3158               | 3085                                | 1680               | ?                  | ?                  |
|          |                        |                        |                                      |                    |                                     | 1650               |                    |                    |
| <u>i</u> | $\text{C H}_3$         | $\text{C H}_3$         | $\text{C}_2\text{H}_5$               | 3150               | 3030                                | 1660               | ?                  | 820                |
| <u>k</u> | $\text{C H}_3$         | $\text{C H}_3$         | $\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>c)</sup> | 3152               | 3055                                | 1665               | ?                  | 800                |
| <u>l</u> | $\text{C}_2\text{H}_5$ | $\text{C}_2\text{H}_5$ | $\text{C H}_3$                       | 3160               | 3055                                | 1670               | ?                  | ?                  |
| <u>m</u> | $\text{C}_2\text{H}_5$ | $\text{C}_2\text{H}_5$ | $\text{C}_2\text{H}_5$               | 3130               | 3010 <sup>a)</sup>                  | 1665               | ?                  | 828                |
| <u>n</u> | $\text{C}_2\text{H}_5$ | $\text{C}_2\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$               | 3150               | 3050                                | 1675               | ?                  | 800                |

- a) Schulter.  
 b) Spektrum s. Abbildung 7, S. 55.  
 c) Spektrum s. Abbildung 2, S. 48.

Außer auf die Carbonylbande - im Fall 8h aufgespalten - und die nur in wenigen Spektren (von 8e-g) sicher identifizierbare olefinische C=C -Valenzschwingung ist auf die für die Verbindungen 8 charakteristischen starken Banden im Gebiet 1450-1380  $\text{cm}^{-1}$  hinzuweisen, die sich wegen der Vielfalt der hier absorbierenden Gruppen noch nicht endgültig zuordnen lassen. Auffällig ist die breite Absorption der NH-Nickschwingung zwischen 833 und 800  $\text{cm}^{-1}$  (vgl. Lit. <sup>76</sup>).

## 6.2 NMR-Spektren

Eine Zusammenfassung der  $^1\text{H}$ -Kernresonanzdaten von 8 gibt Tabelle 8. Die Verbindungen 8c und 8d wurden wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht vermessen.

Tabelle 8.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der 4-Imidazolin-2-one 8

| <u>8</u> <sup>a)</sup><br>(Solvens)                    | -NH- <sup>c)</sup> | $\delta$ -Werte in [ppm]<br>R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup>                       |
|--------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| <u>a</u> <sup>b)</sup><br>(CD <sub>3</sub> COOD)       | --                 | 7.18 (s, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )                    | 3.12 (s, CH <sub>3</sub> )           |
| <u>b</u> <sup>b)</sup><br>(CD <sub>3</sub> COOD)       | --                 | 7.43 (s, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )                    |                                      |
| <u>b</u> <sup>b)</sup><br>(CD <sub>3</sub> COOD)       | --                 | 7.16 (s, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )                    | 1.04 (t, J= 7.5Hz, CH <sub>3</sub> ) |
| <u>b</u> <sup>b)</sup><br>(CD <sub>3</sub> COOD)       | --                 | 7.44 (s, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )                    | 3.64 (q, J= 7.5Hz, CH <sub>2</sub> ) |
| <u>e</u><br>(CDCl <sub>3</sub> ) (breit)               | 11.06              | 6.36 (d, J= 2Hz, H)                                         | 3.31 (s, CH <sub>3</sub> )           |
| <u>f</u><br>(CDCl <sub>3</sub> ) (breit)               | 11.06              | 7.37 (s, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )                    |                                      |
| <u>f</u><br>(CDCl <sub>3</sub> ) (breit)               | 11.06              | 6.33 (d, J= 2Hz, H)                                         | 1.18 (t, J= 7Hz, CH <sub>3</sub> )   |
| <u>f</u><br>(CDCl <sub>3</sub> ) (breit)               | 11.06              | 7.38 (s, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )                    | 3.80 (q, J= 7Hz, CH <sub>2</sub> )   |
| <u>g</u><br>(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO (breit) | 10.48              | 6.82 (d, J= 2Hz, H)                                         |                                      |
| <u>g</u><br>(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO (breit) |                    | 6.92-7.50 (m, 10H; C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )          |                                      |

Tabelle 8. (Fortsetzung)

| g <sup>a)</sup><br>(Solvens)                   | -NH-c)        | δ-Werte in [ppm]                         |                                               |
|------------------------------------------------|---------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|                                                |               | R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup>          | R <sup>3</sup>                                |
| <u>h</u> <sup>b)</sup><br>(CDCl <sub>3</sub> ) | 10.56 (breit) | 1.94 (s, CH <sub>3</sub> )               | 3.14 (s, CH <sub>3</sub> )                    |
| <u>i</u><br>(CDCl <sub>3</sub> )               | 10.45 (breit) | 1.98 (s, CH <sub>3</sub> )               |                                               |
| <u>j</u><br>(CDCl <sub>3</sub> )               | 10.45 (breit) | 1.96 (s, 6H; CH <sub>3</sub> )           | 1.20 (t, J= 7Hz, CH <sub>3</sub> )            |
| <u>k</u><br>(CDCl <sub>3</sub> )               | 10.18 (breit) | 1.84 (s, CH <sub>3</sub> )               | 3.62 (q, J= 7Hz, CH <sub>2</sub> )            |
| <u>l</u><br>(CDCl <sub>3</sub> )               | 10.30 (breit) | 2.00 (s, CH <sub>3</sub> )               | 7.10-7.55 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) |
| <u>m</u><br>(CDCl <sub>3</sub> )               | 10.30 (breit) | 1.03 (t, J= 7.5Hz, CH <sub>3</sub> )     | 3.12 (s, CH <sub>3</sub> )                    |
|                                                |               | 1.11 (t, J= 7.5Hz, CH <sub>3</sub> )     |                                               |
|                                                |               | 2.33 (q, J= 7.5Hz, 4H; CH <sub>2</sub> ) |                                               |
| <u>n</u><br>(CDCl <sub>3</sub> )               | 10.65 (breit) | 1.09 (t, J= 7.5Hz, CH <sub>3</sub> )     |                                               |
|                                                |               | 1.16 (t, J= 7.5Hz, CH <sub>3</sub> )     |                                               |
|                                                |               | 1.23 (t, J= 7.5Hz, CH <sub>3</sub> )     |                                               |
|                                                |               | 2.37 (q, J= 7.5Hz, 4H; CH <sub>2</sub> ) | 3.62 (q, J= 7.5Hz, CH <sub>2</sub> )          |
| <u>o</u> <sup>b)</sup><br>(CDCl <sub>3</sub> ) | 10.45 (breit) | 0.79 (t, J= 7.5Hz, CH <sub>3</sub> )     | 7.20-7.56 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) |
|                                                |               | 1.15 (t, J= 7.5Hz, CH <sub>3</sub> )     |                                               |
|                                                |               | 2.31 (q, J= 7.5Hz, CH <sub>2</sub> )     |                                               |
|                                                |               | 2.38 (q, J= 7.5Hz, CH <sub>2</sub> )     |                                               |

a) Externer Standard TMS, wenn nicht anders angegeben.

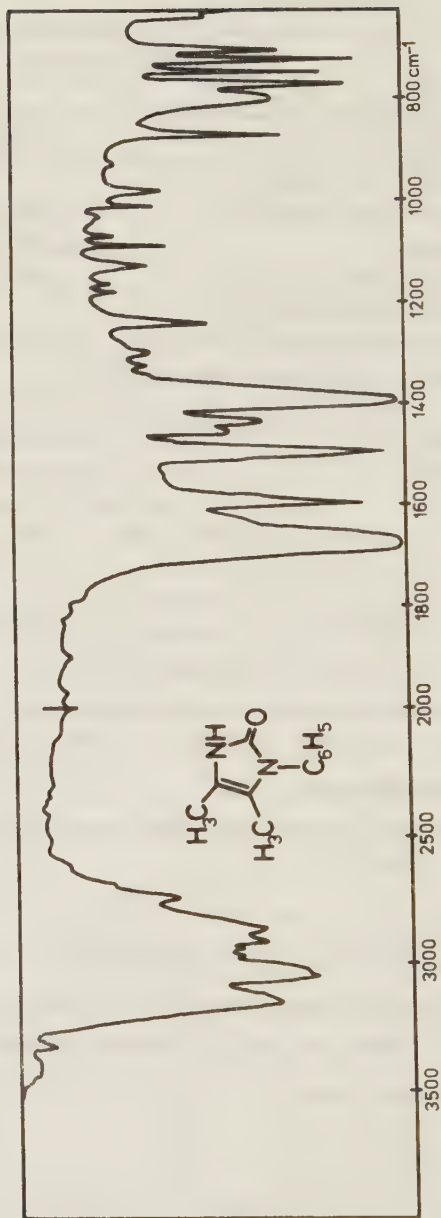
b) Interner Standard TMS.

c) Nach D<sub>2</sub>O-Zugabe rascher Austausch von H gegen D.

### 6.3 Massenspektren

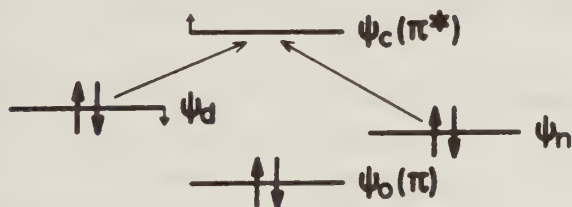
Die Interpretation der Massenspektren der 4-Imidazolin-2-one 8 ist Inhalt einer Studie, deren Bearbeitung noch nicht abgeschlossen ist. Die Ergebnisse werden im Anschluß an diese Dissertation veröffentlicht.

Abbildung 2. Infrarot-Spektrum des 4,5-Dimethyl-1-phenyl-4-imidazolin-2-ons (8k) in KBr  
(Erläuterungen zu den IR-Spektren der 4-Imidazolin-2-one 8 s. Kap. 6.1, S. 45)

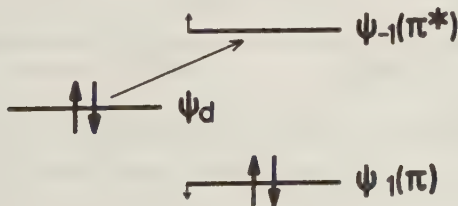


## 6.4 UV-Spektren

Säureamide absorbieren im UV bei 200-210 nm. Diese Absorption, die einem  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Carbonylgruppe zuzuordnen ist, ist wesentlich kurzwelliger als die entsprechende verbottene Bande von Aldehyden und Ketonen (ca. 290 nm, "Carbonylverbote")<sup>77)</sup>. Die Ursache für diese Verschiebung wird in einer Anhebung des  $\pi^*$ -Orbitals der Carbonylgruppe ( $\psi_c$ ) und einer entsprechenden Senkung des besetzten  $\pi$ -Orbitals ( $\psi_d$ ) des Elektronendonators, des Stickstoffs, gesehen. Das Niveau des einsamen Elektronenpaares des Sauerstoffs ( $\psi_n$ ) bleibt dabei weitgehend unverändert.

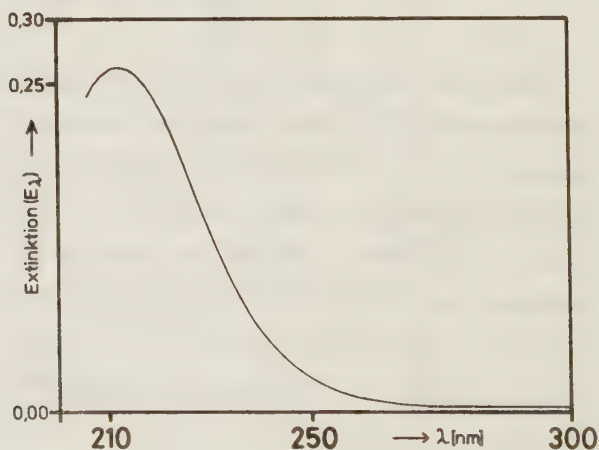


Kombiniert man einen starken Elektronendonator wie das Stickstoffatom ( $\psi_d$ ) mit einer  $C=C$ -Gruppe, so wird infolge der gegenseitigen Wechselwirkung einerseits die Energie des  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\psi_1 \rightarrow \psi_{-1}$ )-Übergangs erhöht; andererseits tritt eine wesentlich längerwellige Bande auf, die auf einen  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zurückzuführen ist<sup>78)</sup>. Beispielsweise absorbieren Enamine bei ca. 230 nm<sup>79)</sup> (vgl.  $C=O$ : 190 nm).



Die 4-Imidazolin-2-one 8 vereinigen in sich eine Kohlensäure-diamid- und eine Endiamin-Struktur. Da die Donor-Acceptor-Wechselwirkung zwischen Stickstoffatomen und Carbonylgruppe - wie oben ganz allgemein für Säureamide erläutert - stark ist, darf angenommen werden, daß die Elektronendonator-Eigenschaften der Harnstoffgruppe gegenüber der C=C-Doppelbindung schwächer sind als die der Stickstoffatome in einfachen Enaminen. Ferner wird umgekehrt der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Carbonylgruppe nur wenig durch die C=C-Doppelbindung beeinflusst. Man kann daher für 1,4,5-trialkylierte 4-Imidazolin-2-one 8 einen  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zwischen 200 nm (Säureamid) und 230 nm (Enamin) erwarten. Tatsächlich absorbieren die Verbindungen 8h,i,l und 8m zwischen 209 und 212 nm (vgl. Abb. 3 und Tabelle 9, S. 53).

Abbildung 3. UV-Spektrum des 4,5-Diäthyl-1-methyl-4-imidazolin-2-ons (81) mit  $c = 6,28 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$  und  $d = 1 \text{ cm}$  (Schichtdicke)



In den Spektren der 1-Alkyl-4,5-diphenyl-4-imidazolin-2-one 8a-c wird das längstwellige Maximum durch einen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang

Abbildung 4. UV-Spektren der 4-Imidazolin-2-one 8a-d und 8g ( $c$  in  $[10^{-5} \text{ mol/l}]$  und  $d = 1 \text{ cm}$ ) in Äthanol

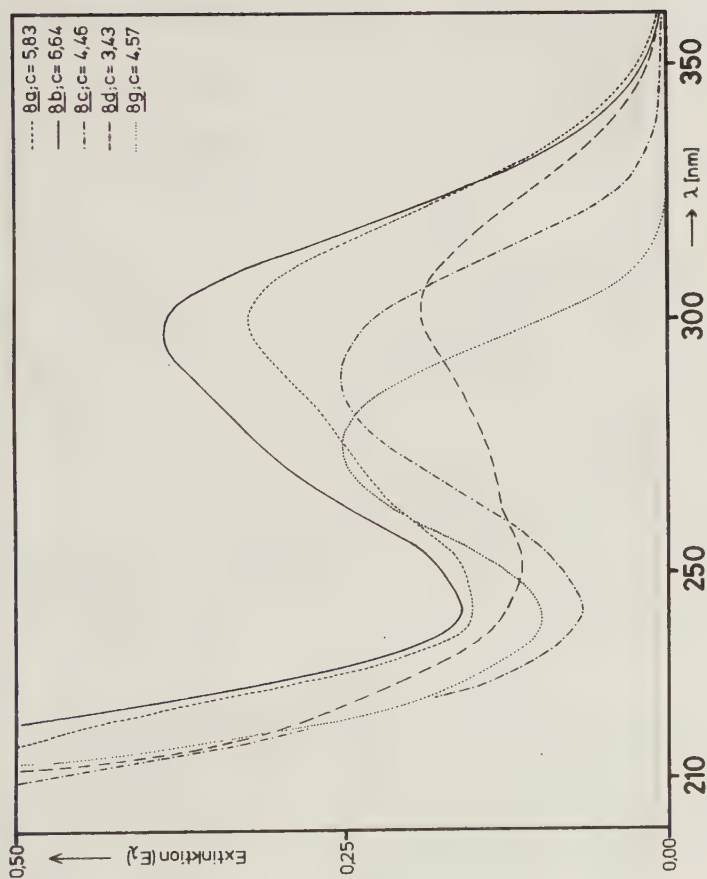
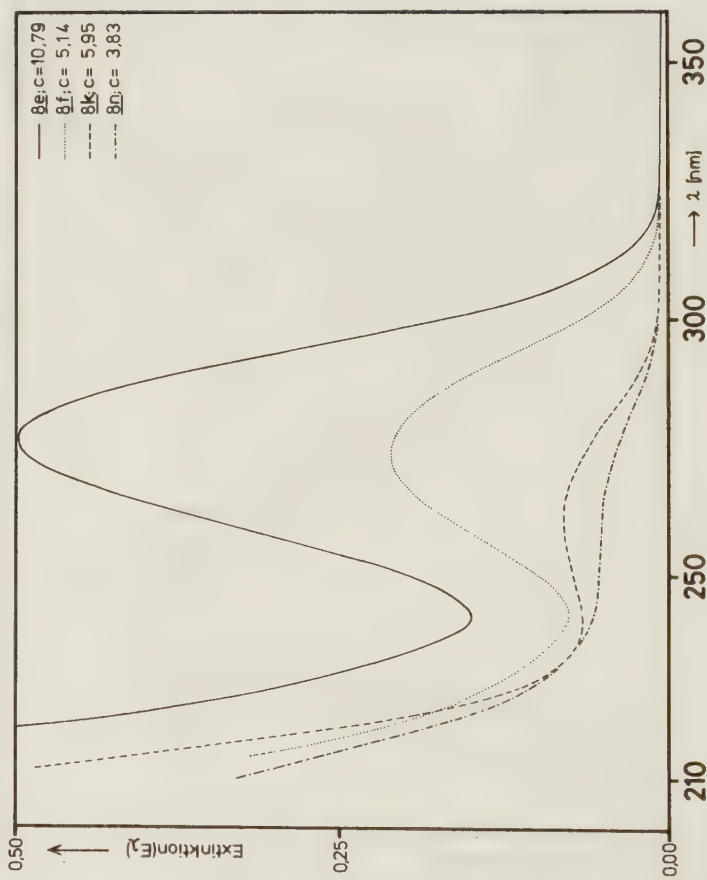


Abbildung 5. UV-Spektren der 4-Imidazolin-2-one  $\underline{8e}$ ,  $\underline{f}$ ,  $\underline{k}$  und  $\underline{8n}$  ( $c$  in  $[10^{-5} \text{ mol/l}]$  und  $d = 1 \text{ cm}$ ) in

Äthanol



der cis-Stiben-Komponente verursacht (vgl. Abb. 4, Tabelle 9 und Lit. <sup>61)</sup>); die bathochrome Verschiebung von bis zu 20 nm gegenüber cis-Stilben dürfte auf die Wechselwirkung mit der Harnstoff-Komponente zurückzuführen sein. Die Extinktionskoeffizienten sind im Vergleich zu cis-Stilben ( $\lambda_{\text{max}} = 278 \text{ nm}$ ,  $\log \epsilon = 3.97$  <sup>61)</sup>) geringfügig erniedrigt - vermutlich infolge der weiteren sterischen Hinderung der Koplanarität der Phenylreste durch den Substituenten in 1-Stellung (vgl. Lit. <sup>80)</sup>). Ähnlich absorbieren 1-Methyl- und 1-Äthyl-5-phenyl-4-imidazolin-2-on (8e und 8f) bei 274 bzw. 273 nm (vgl. Styrol:  $\lambda_{\text{max}} = 282 \text{ nm}$  <sup>81)</sup>).

Ein Austausch des Alkylrestes in 1-Stellung gegen einen Phenylrest bewirkt bei 5-phenyl- und 4,5-diphenyl-substituierten 4-Imidazolin-2-onen (8d und 8g; s. Abb. 4, S. 51) nur eine geringe Lageänderung des längstwelligsten Absorptionsmaximums ( $\Delta\lambda = 1-5 \text{ nm}$ ). Der Einfluß des 1-Phenyl-Restes wird jedoch in den Spektren der 4,5-dialkylierten Verbindungen 8k und 8n sichtbar (s. Abb. 5, S. 52); das zu beobachtende längstwellige Maximum entspricht vermutlich einem  $\pi-\pi^*$ -Übergang, dessen Lage gegenüber dem des unsubstituierten Benzols ( $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ ) kaum verschoben ist.

Tabelle 9. Längstwellige Absorptionsmaxima der 4-Imidazolin-2-one 8 im UV (gemessen in Äthanol)

| <u>8</u> | R <sup>1</sup>                | R <sup>2</sup>                | R <sup>3</sup>                   | $\lambda_{\text{max}}$ | $\epsilon$ | $\log \epsilon$ |
|----------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|------------------------|------------|-----------------|
| <u>a</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C H <sub>3</sub>                 | 299                    | 5517       | 3.74            |
| <u>b</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | 297                    | 5807       | 3.76            |
| <u>c</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 288                    | 5627       | 3.75            |
| <u>d</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>    | 302                    | 5450       | 3.74            |

Tabelle 9. (Fortsetzung)

| <u>8</u> <sup>a)</sup> | R <sup>1</sup>                | R <sup>2</sup>                | R <sup>3</sup>                | $\lambda_{\max}$ | $\epsilon$ | $\log \epsilon$ |
|------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|------------|-----------------|
| <u>e</u>               | H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C H <sub>3</sub>              | 274              | 4593       | 3.66            |
| <u>f</u>               | H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 273              | 4095       | 3.61            |
| <u>g</u>               | H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 275              | 5491       | 3.74            |
| <u>h</u>               | C H <sub>3</sub>              | C H <sub>3</sub>              | C H <sub>3</sub>              | 209              | 5283       | 3.72            |
| <u>i</u>               | C H <sub>3</sub>              | C H <sub>3</sub>              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 211              | 6303       | 3.80            |
| <u>k</u>               | C H <sub>3</sub>              | C H <sub>3</sub>              | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 259              | 1307       | 3.12            |
| <u>l</u>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C H <sub>3</sub>              | 211              | 4202       | 3.62            |
| <u>m</u>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 212              | 4804       | 3.68            |
| <u>n</u>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 255              | 1337       | 3.13            |

a) Die Verbindung 8o wurde nicht vermessen.

## 6.5 Pikrate

Im IR-Spektrum des 8h-Pikrats (Abb. 6, S.55) ist die ursprüngliche Carbonylbande des 4-Imidazolin-2-ons 8h bei 1680 bzw. 1650 cm<sup>-1</sup> (vgl. Tabelle 7, S. 45 und Abb. 7, S. 55) nicht mehr zu erkennen. Dies weist darauf hin, daß es sich bei den Pikraten von 8h,i und 8l nicht um Charge-transfer-Komplexe handelt, weil sich die IR-Spektren derartiger Verbindungen im allgemeinen weitgehend aus denen der Ausgangsverbindungen zusammensetzen <sup>82)</sup>.

Vielmehr scheint es sich um Verbindungen mit Salzcharakter zu handeln (vgl. Hydrosalze 1,3-disubstituierter 4-Imidazolin-2-one <sup>83)</sup>), wobei nach den IR-Spektren nur eine Protonierung des Carbonylsauerstoffs in Frage kommt (bei der Protonierung eines der beiden Stickstoffatome müßte man auf Grund des entstehenden Elektronenzugs eine Erhöhung der Carbonylfrequenz im

Abbildung 6. IR-Spektrum des 1,4,5-Trimethyl-4-imidazolin-2-on-pikrats (8h-Pikrat) in KBr

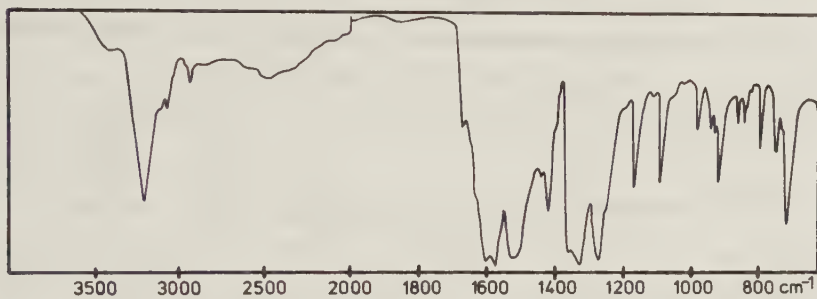


Abbildung 7. IR-Spektrum des 1,4,5-Trimethyl-4-imidazolin-2-ons (8h) in KBr

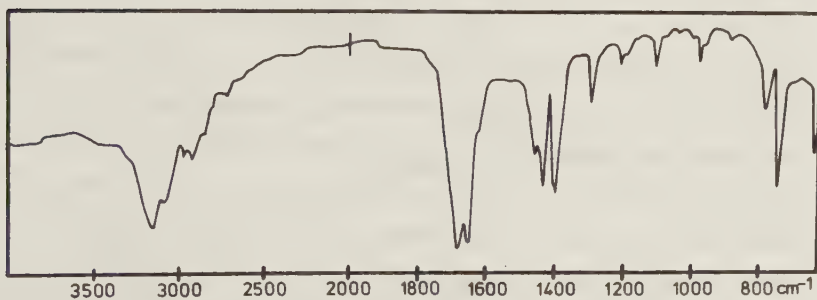
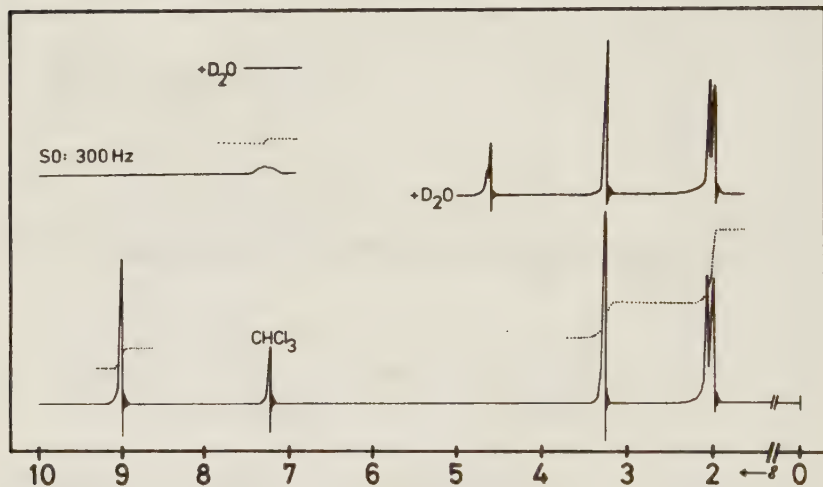


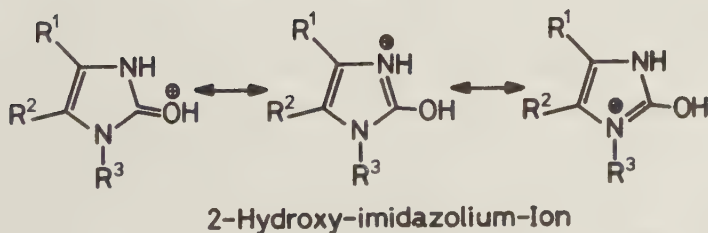
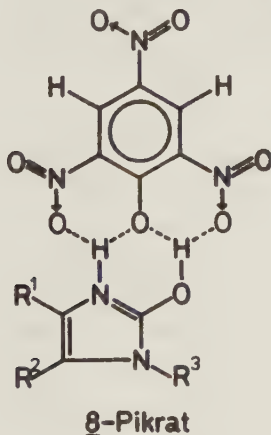
Abbildung 8.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des 1,4,5-Trimethyl-4-imidazolin-2-on-pikrats (8h-Pikrat) in  $\text{CDCl}_3$  (innerer Standard TMS)



Vergleich zu 8 erwarten). Übereinstimmend zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des 8h-Pikrats (Abb. 8) ein breites NH-Signal, dessen Integration nur einem Proton entspricht. Die OH-Absorption verschwindet dagegen offenbar ähnlich wie bei der Pikrinsäure (in  $\text{CDCl}_3$ ) unter dem Rauschpegel. Die Lage des NH-Signals im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum entspricht der der 4-Imidazolin-2-one 8 und deutet auf eine ähnlich starke intermolekulare Wasserstoffbrücke (vgl. NH-Absorptionen von 8, Tabelle 8, S. 46). Da im IR des 8h-Pikrats die für 8 (vgl. auch Imidazole <sup>84</sup>) charakteristischen starken Banden in der Umgebung von  $3000\text{ cm}^{-1}$  (vgl. Kap. 6.1, S. 45) weitgehend fehlen, sind überwiegend "monomere" Assoziate zwischen protoniertem 4-Imidazolin-2-on (2-Hydroxyimidazolium-Ion, Formel s. S. 57) und Pikrat-Anion wahrscheinlich. Interessant ist ferner, daß beim 8h-Pikrat im IR-Bereich von

3500-3000  $\text{cm}^{-1}$  nur eine einzige starke Bande ( $3195 \text{ cm}^{-1}$ ) auftritt, die um  $37 \text{ cm}^{-1}$  höher liegt als die NH-Bande von 8h ( $3158 \text{ cm}^{-1}$ , vgl. Tabelle 7, S. 45). Offenbar fallen hier NH- und OH-Absorption zusammen. Nach Lage der Bande muß auch die OH-Gruppe an einer starken Wasserstoffbrücke beteiligt sein; die Lage stimmt mit derjenigen der OH-Absorption der in intramolekularer Wasserstoffbrücke vorliegenden o-Nitrophenole überein (vgl. Lit. <sup>85</sup>).

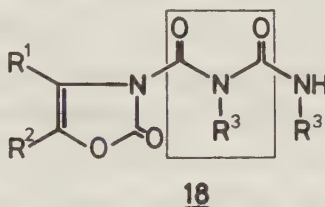
Diese Befunde sowie die gute Löslichkeit der 8-Pikrate in Chloroform sprechen für die Existenz definierter Ionenpaare, die durch Wasserstoffbrücken stabilisiert werden. Den Pikraten kommt daher vermutlich folgende Struktur zu:



Die beiden Wasserstoffatome des 2-Hydroxy-imidazolium-Kations sind somit sowohl an intermolekularen als auch an quasi-intramolekularen Wasserstoffbrücken beteiligt.

7. Umwandlung von 4-Oxazolin-2-onen in Isocyanursäurederivate und umgekehrt

Der Carbamoylrest der Verbindungen 3 ist nicht in der Lage, mit seiner NH-Gruppe den Ringcarbonylkohlenstoff intramolekular nucleophil anzugreifen. Verlängert man jedoch den Carbamoylrest mit einem Isocyanatmolekül zu einer Allophanoylgruppierung - wie sie in 18 (Formel nachstehend) vorliegt - so besteht die Möglichkeit einer Umlagerung des Typs XIV  $\rightarrow$  XVII (Schema 3, S. 16; R =  $-\text{CO}-\text{NR}^3-\text{CO}-$ , B =  $\text{NR}^3$ ).



(Im Kasten: Rest R, vgl. XIV in  
Schema 3, S. 16)

Als Katalysatoren für die gewünschte Umlagerung kommen weder wäßrige Säuren in Frage, da unter ihrer Einwirkung analog zur Umlagerung der Carboxamide 3 in 4-Imidazolin-2-one 8 irreversibel Kohlendioxid eliminiert wird, noch wäßrige Basen, die eine Hydrolyse zu den N-unsubstituierten 4-Oxazolin-2-onen 2 bewirken (vgl. Basenempfindlichkeit der N-Acylderivate von 2, Kap. 4.1.2). Geeignet sind dagegen Lewis-Basen in wasserfreien polaren aprotischen Medien; sie aktivieren die NH-Gruppe und haben überdies den Vorteil, sowohl die Bildung von 3 aus 2 und Isocyanaten (vgl. Kap. 4.1.1) als auch die Reaktion von Isocyanaten mit 3 zu den Verbindungen 18 zu beschleunigen. Unter

günstigen Umständen lassen sich daher aus den N-unsubstituierten 4-Oxazolin-2-onen 2 - ohne Isolierung der 3-Allophanoyl-4-oxazolin-2-one 18 - die Isocyanursäurederivate 19 (Formel s. Kap. 7.1) gewinnen.

7.1 1-(2-Oxoalkyl)-3,5-diphenyl-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trione aus 4-Oxazolin-2-onen

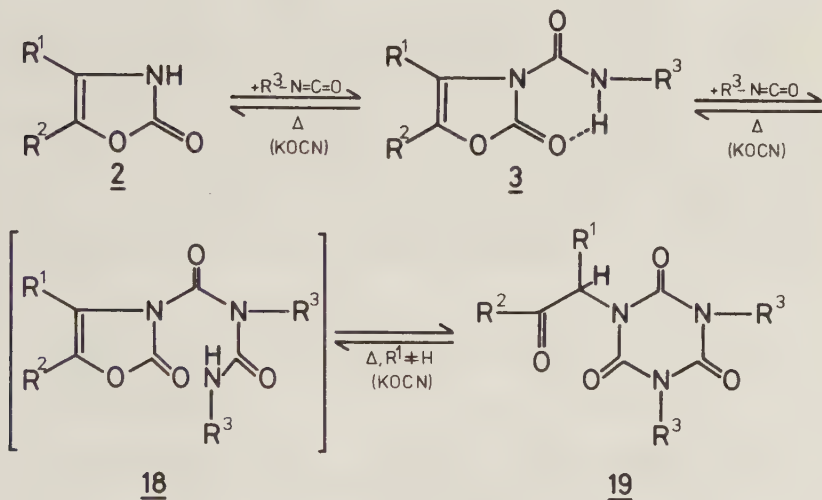
Führt man die Darstellung des Carboxamids 3d aus 2a in Aceton mit 150 proz. Überschuß an Phenylisocyanat und Kaliumcyanat als Katalysator (vgl. Kap. 4.1.1) durch, so beobachtet man, daß sich die anfängliche Fällung von 3d allmählich wieder auflöst. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung ergibt nach 24stündigem Rühren bei Raumtemperatur das Isocyanursäurederivat 19a (Formel s. S. 61;  $R^1 = R^2 = R^3 = C_6H_5$ ); Ausbeute 82%.

Ebenso lassen sich die 4-Oxazolin-2-one 2a,b und 2d bzw. die Carboxamide 3d,g und 3n (ein Beispiel ist im experimentellen Teil aufgeführt) nach Zusatz von Kaliumcyanat bequem mit Phenylisocyanat in Dimethylformamid (DMF) als Lösungsmittel bei 80°C in maximal 3h zu den 1-(2-Oxoalkyl)-3,5-diphenyl-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trionen 19 umsetzen. Unter diesen Bedingungen ist ebenfalls ein Überschuß an Phenylisocyanat notwendig, da ein Teil durch Nebenreaktionen, die nicht näher untersucht wurden, abreagiert.

Wie bereits angedeutet (S. 59) werden die Carboxamide 3d,g und 3n unter Lösung ihrer intramolekularen Wasserstoffbrücke durch Phenylisocyanat vermutlich in die Allophansäurederivate 18 überführt, die sich ihrerseits unter Öffnung des 4-Oxazolin-2-on- und Schließung des Triazin-Ringes in 19 <sup>a)</sup> umlagern.

a) Einzelne Vertreter dieser Verbindungsklasse dürften auch

aus 1,3-Diphenylisocyanursäure, die aus 2 Molen Phenylisocyanat und 1 Mol Kaliumcyanat leicht darstellbar ist <sup>86)</sup>, und  $\alpha$ -Halogenketonen zugänglich sein.



| <u>2</u> | <u>3</u> | <u>18, 19</u> | $R^1$    | $R^2$    | $R^3$    | Ausb. an <u>19</u>        |
|----------|----------|---------------|----------|----------|----------|---------------------------|
| <u>a</u> | <u>d</u> | <u>a</u>      | $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | 89% (DMF)<br>82% (Aceton) |
| <u>b</u> | <u>e</u> | <u>b</u>      | H        | $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | 76% (DMF)                 |
| <u>d</u> | <u>n</u> | <u>c</u>      | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | $C_6H_5$ | 75% (DMF)                 |

Die auffallend leichte intramolekulare Aminolyse 18  $\rightarrow$  19 dürfte auf die durch die N-Acylierung des Heterocyclus erhöhte Elektrophilie des C-2 -Atoms in 18 und auf die Aktivierung der angreifenden Carbonamidgruppe durch das als Lewis-Base wirkende Cyanatanion zurückzuführen sein. Denn vergleichsweise setzt sich 2a weder mit Formamid <sup>13)</sup> noch mit Anilin um (vgl. Kap. 5.1); die Aminolyse gelingt intermolekular nur beim Einsatz stark basischer Amine oder durch Aktivierung des 4-Oxaz-



tionen kleiner ausfallen.

### 7.3 Umlagerung der 1.3.5-Triazin-2.4.6(1H.3H.5H)-trion-Derivate in 4-Oxazolin-2-one

Die bekannte thermische Umlagerung der - aus Isocyanursäure und  $\alpha$ -Halogenalkoholen bzw. Epoxiden zugänglichen - Tris-(2-hydroxyalkyl)-isocyanurate in Oxazolidin-2-one <sup>15)</sup> warf die Frage nach einer entsprechenden Umlagerung der Isocyanurate 19 (Kap. 7.1) und 21 (Kap. 7.2) in 4-Oxazolin-2-one 2 im Sinne der Reversibilität der Reaktion 2  $\rightarrow$  19 auf (s. Reaktionsgleichung S. 61).

Tatsächlich entwickeln die Isocyanurate 19 ab ca. 300°C oder darüber, in Gegenwart katalytischer Mengen Kaliumcyanat bereits im Bereich von 200-230°C (19a,c) bzw. ca. 270°C (19b) Phenylisocyanat (z.T. ähnlich verhalten sich unreine Substanzen). Während die Reaktion bei 19b rasch zur Verharzung führt und das 4-Oxazolin-2-on 2b allenfalls in Spuren nachgewiesen werden kann (DC), läßt sich das 4.5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on (2a) aus 19a in 80 proz. Ausbeute und das 4.5-Diäthyl-4-oxazolin-2-on aus 19c (Ausb. 67%) gewinnen. Die beiden letzteren Umsetzungen vollziehen sich auch in Dimethylsulfoxid (DMSO) ohne (bei 19a) bzw. mit (bei 19c) Zusatz von Kaliumcyanat in der Siedehitze. Die Ausbeute an 2a beträgt hier 60%, 2d wurde qualitativ nachgewiesen; infolge des im Lösungsmittel enthaltenen Wassers tritt durch Hydrolyse des Phenylisocyanats oder evtl. auch durch Hydrolyse von 18 1.3-Diphenylharnstoff als Nebenprodukt auf.

Die Isocyanurate 21 zersetzen sich ebenfalls bei oder oberhalb von ca. 300°C. In Gegenwart von Kaliumcyanat lagert sich

21a bei 220-230°C in 4,5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on (2a) um (Ausb. 74%); die Umsetzung gelingt auch in DMSO/Kaliumcyanat bei Rückflußtemperatur (DC- und IR-Kontrolle). Unter gleichen Bedingungen reagieren 21b und 21c nicht zu 2b bzw. 5-Methyl-4-oxazolin-2-on. Auch Versuche, 21b in DMF (Bombenrohr), DMSO/Kalium-tert-butanolat, Sulfolan oder Sulfolan/Kaliumcyanat umzulagern, schlugen bisher fehl.

Die Ursache der katalytischen Wirkung des Kaliumcyanats bzw. des DMSO dürfte u. a. eine erleichterte Enolisierung von 19a,c und 21a sein, da dies die Voraussetzung für die vermutlich einleitende  $S_N2_t$ -Reaktion  $\underline{19a, 19c, 21a} \rightarrow \underline{18} [R^3 = C_6H_5 \text{ und } R^3 = CH(C_6H_5)-CO-C_6H_5 \text{ (im Fall } \underline{21a})]$  ist (Gleichung s. S. 61). Bei den Isocyanuraten mit  $R^1 = H$  scheint einerseits eine geringere Tendenz zur Enolisierung vorzuliegen (bei 21c), andererseits werden im Fall der Enolisierung wahrscheinlich aldolartige Kondensationen begünstigt (bei 19b und 21b).

#### 7.4 Eigenschaften der 1,3,5-Triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion-Derivate

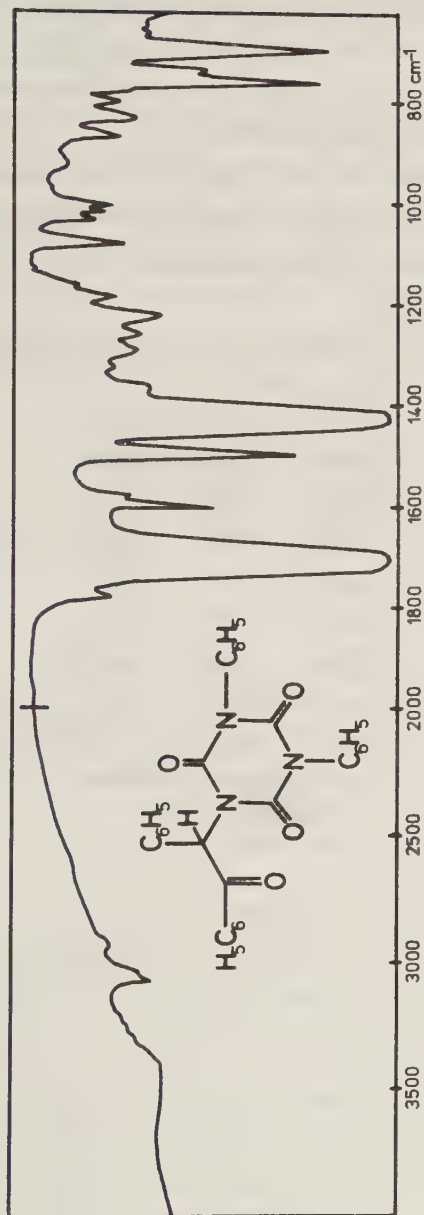
Die IR-Spektren der Substanzen 19 und 21 unterscheiden sich erwartungsgemäß nicht wesentlich voneinander; sie sind durch zwei sehr intensive Banden geprägt, die von den Valenzschwingungen der  $C=O$ -Gruppen (vgl. Lit. <sup>88</sup>) und vermutlich denen der  $C-N$ -Gruppen (vgl. Lit. <sup>89</sup>) hervorgerufen werden (s. Tabelle 10 S. 66 und Abb. 9 S. 65).

Nach den  $^1H$ -NMR-Spektren der Verbindungen 19c und 21c (s. S. 90 und 93) gibt es keine Anzeichen für deren Enolisierung in  $CDCl_3$ -Lösungen; die anderen Isocyanurate wurden wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht vermessen.

Die Intensität des Molpeaks in den Massenspektren nimmt er-

Abbildung 9. Infrarot-Spektrum des

1-( $\alpha$ -Benzoylbenzyl)-3,5-diphenyl-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trions (19a) in KBr



wartungsgemäß mit dem Anstieg der Molmasse von 21c (39%) über 19c (18%), 19b (8%), 19a (9%) zu 21b (1%) ab. Das Spektrum von 21a enthält keinen Molpeak mehr. Weitere MS-Daten sind im experimentellen Teil aufgeführt.

Erwähnenswert ist die Stabilität des Isocyanurats 19a gegenüber Eisessig/63 proz. Bromwasserstoffsäure (10:1): 19a wird nach 2stündigem Sieden unverändert quantitativ wiedergewonnen.

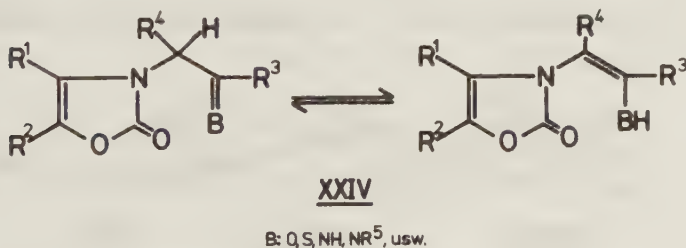
Tabelle 10. IR-Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ] der Isocyanurate 19 und 21

| in KBr     |                    |                  |
|------------|--------------------|------------------|
| Verb.      | $\nu \text{C=O}$   | $\nu \text{C-N}$ |
| <u>19a</u> | 1695               | 1425             |
| <u>19b</u> | 1690               | 1440             |
| <u>19c</u> | 1700               | 1425             |
| <u>21a</u> | 1690               | 1435             |
| <u>21b</u> | 1690               | 1465             |
| <u>21c</u> | 1695               | 1465             |
|            | 1735 <sup>a)</sup> |                  |

a) Schulter.

8. Ausblick auf weitere Umlagerungsmöglichkeiten an  
4-Oxazolin-2-onen

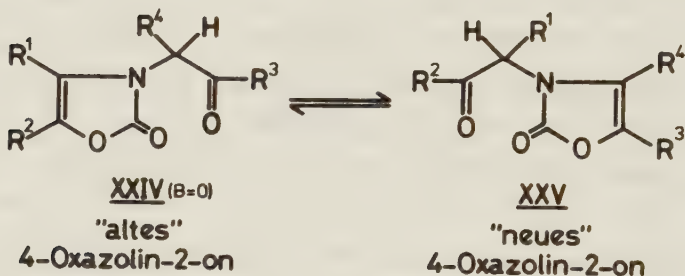
Die erfolgreichen Umlagerungen der 2-Oxo-4-oxazolin-3-carboxamide 3 in 4-Imidazolin-2-one 8 (Kap. 4) und der aus 3 und Phenylisocyanat intermediär entstehenden 3-Allophanoyl-4-oxazolin-2-one 18 in Isocyanursäurederivate 19 (Kap. 7) werfen die Frage auf, ob auch N-substituierte 4-Oxazolin-2-one, in deren N-Substituenten ein latentes protisches Nucleophil enthalten ist, ähnliche Umlagerungen eingehen. Unter latenten protischen Nucleophilen sind funktionelle Gruppen  $>C=B$  zu verstehen, die wie z. B. in den Verbindungen XXIV befähigt sind, unter geeigneten Bedingungen durch Tautomerie protische Nucleophile BH (vgl. Kap. 3) zu bilden:



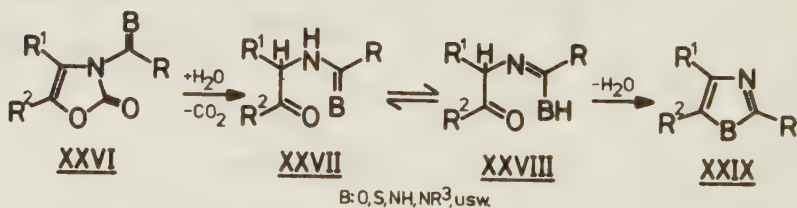
So lassen sich die Verbindungen XXIV möglicherweise analog den Reaktionsketten XIV  $\rightarrow$  XXIII und XIV  $\rightarrow$  XVII (s. Schema 3, S. 16) umlagern <sup>a)</sup>. Der letztgenannte Fall verdient besonderes Interesse, da er eine Umlagerung eines 4-Oxazolin-2-ons (XXIV:

<sup>a)</sup> Auf Reaktionen, bei denen das Kohlenstoffatom der  $>C=B$  - Gruppe als Elektrophil reagiert, soll hier nicht näher eingegangen werden, vgl. Einschränkung in Kap. 3.2. Siehe aber Fußnote auf S. 68.

B= O) in ein anderes 4-Oxazolin-2-on XXV erlauben würde.



Als latente protische Nucleophile sind auch funktionelle Gruppen zu bezeichnen, die wie  $>C=B$  in XXVI erst nach Öffnung des Heterocyclus und erfolgter Decarboxylierung zu XXVII in die En-Verbindung XXVIII tautomerisieren können. XXVIII kann unter Kondensation in den heterocyclischen Aromaten XXIX übergehen <sup>a)</sup>.

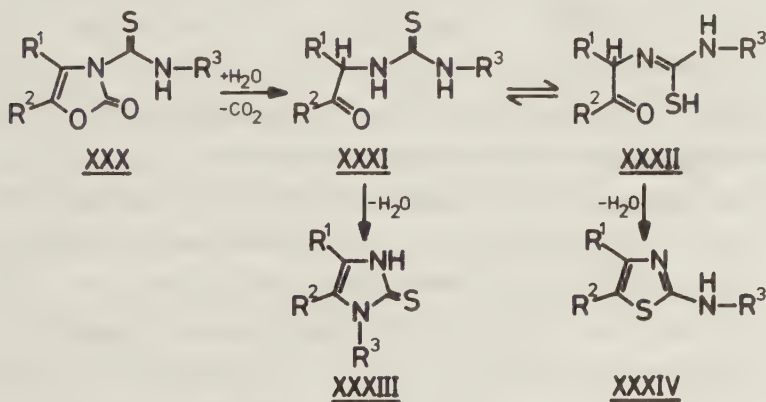


Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit der in dieser Hinsicht interessanten N,N-dialkylierten 2-Oxo-4-oxazolin-3-carboxamide (XXVI: B= O, R= NR<sub>2</sub><sup>3</sup>, R<sup>3</sup>= Alkyl) konnten nicht ausgeführt werden, da Versuche zu ihrer Darstellung - z. B. aus 2a und N,N-Dimethylcarbamidsäurechlorid - bisher nicht gelangen (die entsprechende Verbindung des 2(3H)-Benzoxazolons läßt sich dagegen unschwer in Gegenwart von Pyridin auf diesem Weg herstellen <sup>90)</sup>); Reaktionsprodukte der Umlagerung von XXVI wä-

<sup>a)</sup> Fußnote befindet sich auf S. 70.

ren in diesem Fall 2-Dialkylamino-oxazole.

Auch Bemühungen, 2-Oxo-4-oxazolin-3-carbthiamide XXX aus N-unsubstituierten 4-Oxazolin-2-onen 2 und Phenylisothiocyanat zu synthetisieren, schlugen fehl. Diese Substanzklasse besitzt einerseits das Nucleophil NH, andererseits kann durch Hydrolyse von XXX zu XXXI und Tautomerie von XXXI zu XXXII ein zweites Nucleophil (SH) entstehen, das evtl. mit ersterem konkurriert. Daher ist neben der Kondensation von XXXI zum 4-Imidazolin-2-thion XXXIII auch die Bildung des 2-Aminothiazols XXXIV aus XXXII denkbar.



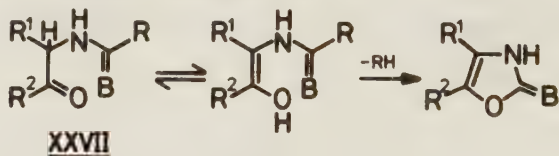
Die Verbindungen XXVII (s. S. 68) mit  $\text{B} = \text{O}$  und  $\text{R} = \text{NR}_2^3$  ( $\text{R}^3 = \text{Alkyl}$ ) und XXXI mit  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  (s. oben) dürften leicht aus  $\alpha$ -Aminoketonen und N,N-Dialkylcarbaminsäurechlorid bzw. Phenylisothiocyanat zugänglich sein. Ihre -evtl. literaturbekannten - Synthesen wurden nicht weiter verfolgt, da ihre Reaktionsfähigkeit nur im Zusammenhang mit einer vorherigen nucleophilen Ringöffnung der entsprechenden 4-Oxazolin-2-on-Derivate XXVI und XXX interessierte.

Eine Vielfalt anderer Umlagerungsmöglichkeiten kann durch sinnvolle Variation von R und B in XIV (s. Schema 3, S. 16) abgeleitet werden.

---

Fußnote von S. 68:

Umgekehrt kann die  $>C=B$  -Gruppe in XXVII mit der enolisierten Ketogruppe dieser Verbindung reagieren:



Obwohl dieser Reaktionstyp hier nicht behandelt wird, seien einige Beispiele für seine Anwendung genannt:

- 1) Thermolyse des N-( $\alpha$ -Benzoylbenzyl)-N'-tert-butylharnstoffs (7c) unter Abspaltung von tert-Butylamin zum 4,5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on (2a) (B= O, R= NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; vgl. Kap. 4.6.2). Ob diese Reaktion tatsächlich über einen Additions-Eliminierungs-Prozeß oder aber über die Zwischenstufe des  $\beta$ -Oxo-isocyanats 10 (s. Schema 4, S. 37) verläuft, läßt sich zur Zeit noch nicht entscheiden; gleiches gilt für die folgenden Beispiele.
- 2) Thermolyse von N-(2-Oxoalkyl)-imidazol-1-carboxamiden unter Eliminierung von Imidazol zu 4-Oxazolin-2-onen 2<sup>17)</sup> (B= O, R= Imidazol-1-yl).
- 3) Thermolyse von N-(2-Oxoalkyl)-carbamidsäureestern unter Abspaltung von Alkoholen zu 4-Oxazolin-2-onen 2<sup>17)</sup> (B= O, R= OR<sup>3</sup>).

## 9. Experimenteller Teil

### 9.1 Inhaltsverzeichnis zum Kap. 9.2

|    |                                                                                                                                               |    |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| A. | 4-Oxazolin-2-one <u>2</u> , <u>12</u> und 2(3H)-Benzoxazolon ( <u>4</u> )                                                                     | 72 |
| B. | 2-Oxo-4-oxazolin-3-carboxamide <u>3</u> und 2-Oxobenz-oxazolin-3-carboxamide <u>5</u>                                                         | 72 |
| C. | 4-Imidazolin-2-one <u>8</u> aus 2-Oxo-4-oxazolin-3-carboxamiden <u>3</u>                                                                      | 80 |
| D. | Experimente zum Kap. 4.6                                                                                                                      | 83 |
| E. | 4-Imidazolin-2-one <u>8</u> und <u>16</u> und 2.3-Diphenylindol ( <u>17</u> ) aus 4-Oxazolin-2-onen <u>2a</u> , <u>12</u> und primären Aminen | 86 |
| F. | Pikrate der 4-Imidazolin-2-one <u>8</u>                                                                                                       | 88 |
| G. | 1-(2-Oxoalkyl)-2.3-diphenyl-1.3.5-triazin-2.4.6(1H.3H.5H)-trione <u>19</u>                                                                    | 89 |
| H. | 1.3.5-Tris-(2-oxoalkyl)-1.3.5-triazin-2.4.6(1H.3H.5H)-trione <u>21</u> aus Trinatriumisocyanurat ( <u>20</u> ) und $\alpha$ -Halogenketonen   | 92 |
| I. | 4-Oxazolin-2-one <u>2</u> aus <u>19</u> und <u>21</u>                                                                                         | 94 |
| K. | Vergleichssubstanzen                                                                                                                          | 96 |

### 9.2 Experimente

Die Schmelzpunkte wurden mittels einer Kofler-Apparatur bestimmt und nicht korrigiert. - Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Modell 257 aufgenommen. - Die UV-Spektren wurden mit dem Beckman-Gerät DK-2A gemessen. - Die Aufnahme der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erfolgte mit den Varian-Geräten A-60A und XL-100. - Die Massenspektren wurden mit dem Varian-MAT-Spektrometer CH-5-D (70eV) aufgenommen. - Die Analysen wurden im Mikrolabor des Instituts für Organische Chemie der Freien Universität Berlin durchgeführt.

A. 4-Oxazolin-2-one 2, 12 und 2(3H)-Benzoxazon (4)

Die Darstellung der Verbindungen 2, 12 und 4 erfolgte nach bekannten Verfahren:

4.5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on (2a) <sup>13)</sup> aus Benzoin und Urethan.

5-Phenyl-4-oxazolin-2-on (2b) <sup>29)</sup> aus Phenacylbromid <sup>91)</sup> und Kaliumcyanat.

4.5-Dimethyl-4-oxazolin-2-on (2c) <sup>18)</sup> aus Acetoin und Urethan.

4.5-Diäthyl-4-oxazolin-2-on (2d) <sup>13)</sup> aus Propionoin <sup>92)</sup> und Urethan.

3.4.5-Triphenyl-4-oxazolin-2-on (12) <sup>13)</sup> aus Benzoin und Phenylisocyanat.

2(3H)-Benzoxazon (4) aus Salicylsäuremethylester über Salicylhydroxamsäure <sup>93)</sup> und N-Acetyl-salicylhydroxamsäure <sup>94)</sup>.

B. 2-Oxo-4-oxazolin-3-carboxamide 3 und 2-Oxobenzoxazolin-3-carboxamide 5

1) 2-Oxo-4-oxazolin-3-carboxamide 3a,b,d-n und 2-Oxobenzoxazolin-3-carboxamide 5a-c (Allgemeine Vorschrift zur Darstellung in Dimethylformamid): In 10 ml absol. DMF wurden 10 mmol 4.5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on (2a), 10 mmol 5-Phenyl-4-oxazolin-2-on (2b), 45 mmol 4.5-Dimethyl-4-oxazolin-2-on (2c), 35 mmol 4.5-Diäthyl-4-oxazolin-2-on (2d) oder 15 mmol 2(3H)-Benzoxazon (4) gelöst und Methyl-, Äthyl- oder Phenylisocyanat zur Darstellung von 3d,g und 3k in äquimolarer Menge, sonst in 20 proz. Überschuß eingerührt. Die Reaktionsmischung wurde (nach evtl. eingetretener schwacher Wärmeentwicklung) erwärmt, dann entweder nach Verfahren A bei 50°C i. Vak. zum Öl eingengt und wie unten angegeben weiterverarbeitet, oder - Verfahren B - nach Absaugen ausgefallener Kristalle mit Wasser ver-

setzt, der entstandene kristalline Niederschlag abfiltriert;  
beide Feststofffraktionen wurden mit Wasser gewaschen und i.  
Vak. über  $P_2O_5$  bei ca.  $30^{\circ}C$  getrocknet.

3-Methylcarbamoyl-4,5-diphenyl-4-oxazolin-2-on (3a)

Aus 2a und Methylisocyanat in 20h bei  $25^{\circ}C$ ; Verfahren B. Ausb.  
90%; Zers. ab  $124^{\circ}C$  (Aceton).

IR: s. Tabelle 3 (S. 22).

$^1H$ -NMR: s. Tabelle 4 (S. 26).

MS: s. Tabelle 5 (S. 28).

$C_{17}H_{14}N_2O_3$  (294.3) Ber. C 69.37 H 4.79 N 9.53

Gef. C 69.51 H 4.87 N 9.38

3-Äthylcarbamoyl-4,5-diphenyl-4-oxazolin-2-on (3b)

Aus 2a und Äthylisocyanat in 90h bei  $25^{\circ}C$ ; Verfahren B. Frak-  
tionierende Kristallisation aus Aceton in der Kälte. Ausb.  
74%; Zers. ab  $112^{\circ}C$ .

IR: s. Tabelle 3 (S. 22).

$^1H$ -NMR: s. Tabelle 4 (S. 26).

MS: s. Tabelle 5 (S. 28).

$C_{18}H_{16}N_2O_3$  (308.3) Ber. C 70.11 H 5.23 N 9.09

Gef. C 70.31 H 5.27 N 8.91

4,5-Diphenyl-3-phenylcarbamoyl-4-oxazolin-2-on (3d)

Aus 2a und Phenylisocyanat in 2h bei  $40^{\circ}C$ ; Verfahren B. Das  
Produkt wurde mit Äther aufgekocht und nach Abkühlung abfil-  
triert. Ausb. 90%; Zers. ab  $135^{\circ}C$  (Aceton).

IR: s. Tabelle 3 (S. 22).

$^1H$ -NMR: wegen Schwerlöslichkeit von 3d nicht gemessen.

MS: s. Tabelle 5 (S. 28).

$C_{22}H_{16}N_2O_3$  (356.4) Ber. C 74.14 H 4.53 N 7.86

Gef. C 74.18 H 4.49 N 7.59

3-Methylcarbamoyl-5-phenyl-4-oxazolin-2-on (3e) <sup>a)</sup>

Aus 2b und Methylisocyanat in 2h bei 25°C; Verfahren B. Ausb. 95%; Schmp. 149°C (Zers., Äthanol).

IR: s. Tabelle 3 (S. 22).

<sup>1</sup>H-NMR: s. Tabelle 4 (S. 26).

MS: s. Tabelle 5 (S. 28).

$C_{11}H_{10}N_2O_3$  (218.2) Ber. C 60.54 H 4.62 N 12.84

Gef. C 60.30 H 4.54 N 12.76

3-Äthylcarbamoyl-5-phenyl-4-oxazolin-2-on (3f) <sup>a)</sup>

Aus 2b und Äthylisocyanat in 2h bei 25°C; Verfahren B. Ausb. 92%; Schmp. 146°C (Zers., Äthanol).

IR: s. Tabelle 3 (S. 22).

<sup>1</sup>H-NMR: s. Tabelle 4 (S. 26).

MS: s. Tabelle 5 (S. 28).

$C_{12}H_{12}N_2O_3$  (232.2) Ber. C 62.06 H 5.21 N 12.07

Gef. C 62.15 H 5.28 N 12.09

5-Phenyl-3-phenylcarbamoyl-4-oxazolin-2-on (3g) <sup>a)</sup>

Aus 2b und Phenylisocyanat in 1h bei 25°C; Verfahren B. Weitere Aufarbeitung wie bei 3d. Ausb. 92%; Schmp. 125°C (Zers., Aceton).

IR: s. Tabelle 3 (S. 22).

<sup>1</sup>H-NMR: wegen Schwerlöslichkeit von 3g nicht gemessen.

MS: s. Tabelle 5 (S. 28).

---

a) vgl. Diplomarbeit 39); die Darstellung wurde verbessert und die Schmelzpunkte neu (nach Kofler) vermessen.

$^1\text{H-NMR}$ : s. Tabelle 4 (s. 26).

MS: s. Tabelle 5 (S. 28).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$  (232,2) Ber. C 62,06 H 5,21 N 12,07

Gef. C 62,11 H 5,40 N 11,92

4,5-Diäthyl-3-methylcarbamoyl-4-oxazolin-2-on (31)

Aus 2d und Methylisocyanat in 5h bei 50-60°C; Verfahren A. Das Öl wurde in  $\text{CCl}_4$  gelöst, die Lösung mit wenig Wasser gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Die zurückgebliebenen Kristalle wurden durch Kugelrohrdestillation bei 70-80°C (Bad)/0,05 Torr gereinigt. Ausb. 90%; Schmp. 59°C.

IR: s. Tabelle 3 (S. 22).

$^1\text{H-NMR}$ : s. Tabelle 4 (S. 26).

MS: s. Tabelle 5 (S. 28).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$  (198,2) Ber. C 54,53 H 7,12 N 14,14

Gef. C 54,40 H 7,20 N 14,33

4,5-Diäthyl-3-äthylcarbamoyl-4-oxazolin-2-on (3m)

Aus 2d und Äthylisocyanat in 5h bei 50-60°C; Verfahren A. Weitere Aufarbeitung wie bei 31 (Destillation unter gleichen Bedingungen). Ausb. 85%; Schmp. 20-21°C.

IR: s. Tabelle 3 (S. 22) und Abbildung 1 (S. 23)

$^1\text{H-NMR}$ : s. Tabelle 4 (S. 26).

MS: s. Tabelle 5 (S. 28).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$  (212,3) Ber. C 56,58 H 7,60 N 13,20

Gef. C 56,42 H 7,68 N 13,27

4,5-Diäthyl-3-phenylcarbamoyl-4-oxazolin-2-on (3n)

Aus 2d und Phenylisocyanat in 5h bei 40°C und 24h bei 25°C; Verfahren B. Die Kristalle wurden in Benzol gelöst; die Lösung

$C_{16}H_{12}N_2O_3$  (280.3) Ber. C 68.56 H 4.32 N 10.00

Gef. C 68.20 H 4.36 N 9.99

4,5-Dimethyl-3-methylcarbamoyl-4-oxazolin-2-on (3h)

Aus 2c und Methylisocyanat in 8h bei 50°C; Verfahren A. Das Öl kristallisierte beim Abkühlen aus; die Kristalle wurden mit 10 ml Wasser verrührt, abgesaugt, getrocknet und aus Aceton/n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 85%; Schmp. 105°C.

IR: s. Tabelle 3 (S. 22).

UV (in  $H_2O$ ):  $\lambda_{max} = 231$  nm.

$^1H$ -NMR: s. Tabelle 4 (S. 26).

MS: s. Tabelle 5 (S. 28).

$C_7H_{10}N_2O_3$  (170.2) Ber. C 49.40 H 5.92 N 16.47

Gef. C 49.54 H 6.14 N 16.42

3-Äthylcarbamoyl-4,5-dimethyl-4-oxazolin-2-on (3i)

Aus 2c und Äthylisocyanat in 8h bei 50°C; Verfahren A. Das Öl kristallisierte nach Zugabe von 10 ml Wasser. Die Kristalle wurden abgesaugt, getrocknet und aus Aceton/n-Hexan unterhalb von 50°C umkristallisiert. Ausb. 79%; Schmp. 64°C.

IR: s. Tabelle 3 (S. 22).

$^1H$ -NMR: s. Tabelle 4 (S. 26).

MS: s. Tabelle 5 (S. 28).

$C_8H_{12}N_2O_3$  (184.2) Ber. C 52.16 H 6.57 N 15.21

Gef. C 52.21 H 6.62 N 14.97

4,5-Dimethyl-3-phenylcarbamoyl-4-oxazolin-2-on (3k)

Aus 2c und Phenylisocyanat in 6h bei 35°C; Verfahren B. Umkristallisation aus Äthanol. Ausb. 89%; Schmp. 124-125°C.

IR: s. Tabelle 3 (S. 22).

wurde filtriert, das Filtrat i. Vak. bei 40°C zur Trockene eingeeengt und der Rückstand aus Äther umkristallisiert. Ausb. 90%; Schmp. 75°C.

IR: s. Tabelle 3 (S. 22).

<sup>1</sup>H-NMR: s. Tabelle 4 (S. 26).

MS: s. Tabelle 5 (S. 28).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (260.3) Ber. C 64.60 H 6.20 N 10.76

Gef. C 64.57 H 6.30 N 10.97

3-Methylcarbamoyl-2(3H)-benzoxazolon (5a)

Aus 4 und Methylisocyanat in 3h bei 25°C; Verfahren B. Umkristallisation aus Aceton/n-Hexan. Ausb. 91%; Schmp. 151°C (Zers.).

IR: s. Tabelle 3 (S. 22).

<sup>1</sup>H-NMR: s. Tabelle 4 (S. 26).

MS: s. Tabelle 5 (S. 28).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (192.2) Ber. C 56.25 H 4.20 N 14.58

Gef. C 56.26 H 4.23 N 14.69

3-Äthylcarbamoyl-2(3H)-benzoxazolon (5b)

Aus 4 und Äthylisocyanat in 20h bei 25°C; Verfahren B. Ausb. 89%; Schmp. 116-117°C (Aceton/n-Hexan).

IR: s. Tabelle 3 (S. 22).

<sup>1</sup>H-NMR: s. Tabelle 4 (S. 26).

MS: s. Tabelle 5 (S. 28).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (206.2) Ber. C 58.24 H 4.89 N 13.59

Gef. C 57.98 H 4.96 N 13.83

3-Phenylcarbamoyl-2(3H)-benzoxazolon (5c)

Aus 4 und Phenylisocyanat in 1h bei 25°C; Verfahren B. Die

Substanz wurde in Benzol gelöst, die Lösung filtriert, das Filtrat i. Vak. zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Aceton/n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 90%; Schmp. 124°C (Lit. 49) 125°C).

IR: s. Tabelle 3 (S. 22).

<sup>1</sup>H-NMR: s. Tabelle 4 (S. 26).

MS: s. Tabelle 5 (S. 28).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (254.2) Ber. C 66.13 H 3.96 N 11.02

Gef. C 66.28 H 3.99 N 11.13

2) 2-Oxo-4-oxazolin-3-carboxamide 3a,b,e und 3f (Allgemeine Vorschrift zur Herstellung in Aceton/Kaliumcyanat): 20 mmol 2a oder 2b wurden in 80 ml bzw. 120 ml wasserfreiem Aceton gelöst. Die Lösung wurde nach Zugabe von 24 mmol Methyl- oder Äthylisocyanat und 10 mmol wasserfreiem Kaliumcyanat zunächst ca. 15 min bei Raumtemperatur gerührt, dann unter Rückfluß erhitzt (3a: 30 min, 3b: 60 min, 3e: 15 min, 3f: 30 min), heiß filtriert und der Filtrerrückstand mit heißem wasserfreiem Aceton ausgewaschen. Durch Einengen der vereinigten Filtrate im Vakuum ließen sich die Carboxamide 3 z. T. fraktioniert ausfällen. Die Mutterlauge wurde mit Wasser versetzt, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und gegebenenfalls auf einem Tonteller gereinigt. Die einzelnen Feststofffraktionen wurden i. Vak. bei ca. 30°C über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet und - wenn nötig - umkristallisiert s. unter 1) . Die Ausbeuten betrugen für 3a: 85%, für 3b: 61%, für 3e: 96% und für 3f: 93%.

3) 3-tert-Butylcarbamoyl-4,5-diphenyl-4-oxazolin-2-on (3c)  
(N-tert-Butyl-2-oxo-4,5-diphenyl-4-oxazolin-3-carboxamid):  
5.00g (21.1 mmol) 2a wurden in einer Mischung aus 30 ml absol.

Benzol, 15 ml absol. Tetrahydrofuran und 4.25g (42.2 mmol) absol. Triäthylamin gelöst und mit 4.18g (42.2 mmol) tert-Butylisocyanat versetzt. Die Lösung wurde 62h unter Rückfluß erhitzt; Lösungsmittel und überschüssiges Isocyanat wurden unter Feuchtigkeitsausschluß i. Vak. bei 40°C abgezogen. Der zurückgebliebene farblose Feststoff wurde 2mal mit je 50 ml Benzol eluiert. Der Benzolauszug wurde i. Vak. zur Trockene eingeeengt, der Rückstand in einigen ml Benzol/Essigsäureäthylester (4:1) aufgeschlämmt, die Aufschlammung direkt auf eine mit Kieselgel (0.063 - 0.2 mm) beschickte Säule (30 x 3 cm) aufgetragen und mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch chromatographiert. Die erste Fraktion enthielt das gewünschte Produkt, das nach Abdampfen der Lösungsmittel i. Vak. aus Äthanol/n-Hexan umkristallisiert wurde. Ausb. 0.45g (6%); Schmp. 135°C.

IR: s. Tabelle 3 (S. 22).

<sup>1</sup>H-NMR: s. Tabelle 4 (S. 26).

MS: s. Tabelle 5 (S. 28).

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (336.4) Ber. C 71.41 H 5.99 N 8.33

Gef. C 71.73 H 5.89 N 8.10

C. 4-Imidazolin-2-one 8 aus 2-Oxo-4-oxazolin-3-carboxamiden 2

Allgemeine Vorschriften:

1) 5 mmol Carboxamid 2 wurden mit 40 ml Eisessig und 4 ml 63 proz. Bromwasserstoffsäure übergossen. Die - in einigen Fällen erst beim Erwärmen - entstandene Lösung wurde bis zum Ende der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung unter Rückfluß gekocht (maximal 2h), i. Vak. weitestgehend eingeeengt, der Rückstand mit Wasser verrührt. Die ausgefallene Festsubstanz wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. bei ca.  $100^\circ\text{C}$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet.

2) 5 mmol Carboxamid 2 wurden in 40 ml 37 proz. Salzsäure gelöst; die Lösung wurde, wie unter 1) beschrieben, gekocht (maximal 1h) und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Chloroform aufgenommen, die  $\text{CHCl}_3$ -Lösung mit festem Kaliumcarbonat entsäuert und getrocknet sowie das Lösungsmittel nach Abfiltrieren des Carbonats i. Vak. abgezogen. Reinigung des Rückstandes durch Destillation oder Sublimation.

Namen, Summenformeln, Molekulargewichte, Elementaranalysen, Reinigungsverfahren und Ausbeuten der einzelnen Verbindungen 8 sind in Tabelle 11 (S. 81), Schmelzpunkte und Literaturangaben in Tabelle 6 (S. 31), IR-Daten in Tabelle 7 (S. 45) und den Abbildungen 2 (S. 48) und 7 (S. 55),  $^1\text{H}$ -NMR-Daten in Tabelle 8 (S. 46) und die UV-Spektren in Tabelle 9 (S. 53) sowie den Abbildungen 3-5 (S. 50-52) zusammengestellt. Die massenspektrometrisch gefundenen Molekulargewichte stimmen in allen Fällen mit den erwarteten Werten überein. Weitere MS-Daten sind Inhalt einer späteren Veröffentlichung (vgl. Kap. 6.3).

Tabelle 11. 4-Imidazolin-2-one 8 aus 2-Oxo-4-oxazolin-3-carboxamiden 3

| <u>8</u> | 4-Imidazolin-2-on          | Summenformel<br>(Mol.-Masse) | Analyse    |      | Vor-<br>schrift | Reinigung             | Aus-<br>beute |
|----------|----------------------------|------------------------------|------------|------|-----------------|-----------------------|---------------|
|          |                            |                              | C          | H    | N               |                       |               |
| <u>a</u> | 1-Methyl-4,5-diphenyl-     | $C_{16}H_{14}N_2O$ (250.3)   | Ber. 76.77 | 5.64 | 11.19           | 1) Umkrist. aus       | 97            |
|          |                            |                              | Gef. 76.87 | 5.75 | 11.08           | Äthanol               |               |
| <u>b</u> | 1-Äthyl-4,5-diphenyl-      | $C_{17}H_{16}N_2O$ (264.3)   | Ber. 77.24 | 6.10 | 10.60           | 1) Umkrist. aus       | 93            |
|          |                            |                              | Gef. 76.94 | 6.10 | 10.73           | Äthanol               |               |
| <u>c</u> | 1-tert-Butyl-4,5-diphenyl- | s. Kap. 9.2 Abschnitt D      |            |      |                 |                       |               |
| <u>d</u> | 1.4.5-Triphenyl-           | $C_{21}H_{16}N_2O$ (312.4)   | Ber. 80.74 | 5.16 | 8.97            | 1) Umkrist. aus       | 94            |
|          |                            |                              | Gef. 80.92 | 5.39 | 8.84            | Dioxan/Äthanol        |               |
| <u>e</u> | 1-Methyl-5-phenyl-         | $C_{10}H_{10}N_2O$ (174.2)   | Ber. 68.94 | 5.79 | 16.08           | 1) a) Sublimation bei | 98            |
|          |                            |                              | Gef. 69.03 | 6.02 | 16.22           | 100-120°C/0.05Torr    |               |
| <u>f</u> | 1-Äthyl-5-phenyl-          | $C_{11}H_{12}N_2O$ (188.2)   | Ber. 70.19 | 6.43 | 14.89           | 1) a) Sublimation bei | 95            |
|          |                            |                              | Gef. 70.00 | 6.52 | 15.18           | 100-120°C/0.05Torr    |               |
| <u>g</u> | 1.5-Diphenyl-              | $C_{15}H_{12}N_2O$ (236.3)   | Ber. 76.25 | 5.12 | 11.86           | 1) Umkrist. aus       | 97            |
|          |                            |                              | Gef. 76.35 | 5.33 | 11.63           | Dioxan/Äthanol        |               |
| <u>h</u> | 1.4.5-Trimethyl-           | $C_6H_{10}N_2O$ (126.2)      | Ber. 57.12 | 7.99 | 22.21           | 2) Sublimation bei    | 86            |
|          |                            |                              | Gef. 57.06 | 7.83 | 22.08           | 80-100°C/0.1Torr      |               |

Tabelle 11. (Fortsetzung)

| 8 | 4-Imidazolin-2-on      | Summenformel<br>(Mol.-Masse) | C          | Analyse<br>H | N     | Vor-<br>schrift  | Reinigung                                | Aus-<br>beute |
|---|------------------------|------------------------------|------------|--------------|-------|------------------|------------------------------------------|---------------|
| i | 1-Äthyl-4,5-dimethyl-  | $C_7H_{12}N_2O$ (140.2)      | Ber. 59.57 | 8.63         | 19.99 | 2)               | Frakt. Sublim. bei<br>80-100°C/0.1Torr   | 66            |
| k | 4,5-Dimethyl-1-phenyl- | $C_{11}H_{12}N_2O$ (188.2)   | Ber. 70.19 | 6.43         | 14.89 | 1)               | Umkrist. aus<br>Äthanol/Aceton           | 92            |
| l | 4,5-Diäthyl-1-methyl-  | $C_8H_{14}N_2O$ (154.2)      | Ber. 62.30 | 9.15         | 18.17 | 2) <sup>b)</sup> | Kugelrohrdest. bei<br>140°C(Bad)/0.1Torr | 60            |
| m | 1,4,5-Triäthyl-        | $C_9H_{16}N_2O$ (168.2)      | Ber. 64.25 | 9.59         | 16.65 | 2) <sup>b)</sup> | Kugelrohrdest. bei<br>145°C(Bad)/0.1Torr | 44            |
| n | 4,5-Diäthyl-1-phenyl-  | $C_{13}H_{16}N_2O$ (216.3)   | Ber. 72.19 | 7.46         | 12.96 | 1)               | Sublimation bei<br>110-120°C/0.05Torr    | 85            |

a) Vor dem Absaugen Neutralisation mit  $NaHCO_3$ . Aus dem wäßrigen Filtrat ließen sich wechselnde Restmengen 8e bzw. 8f durch Extraktion mit  $CHCl_3$  abtrennen.

b) 10 min unter Rückfluß erhitzt.

D. Experimente zum Kap. 4,6

(±)-α-Benzoylbenzylammoniumbromid (6a·HBr) (Desylaminhydrobromid): 2.37g (0.01 mol) 4.5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on (2a) wurden mit 120 ml Eisessig und 12 ml 63 proz. Bromwasserstoffsäure versetzt. Die beim Erwärmen entstandene Lösung wurde 2h unter Rückfluß erhitzt, i. Vak. bei 100°C zur Trockene eingeeengt, der Rückstand in wenig 63 proz. HBr verrührt und das Lösungsmittel abgezogen. Die zurückgebliebenen Kristalle wurden aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Ausb. 2.72g (93%) 6a·HBr (Nadeln); Schmp. 233-235°C (Zers.).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>BrNO (292.2) Ber. C 57.55 H 4.83 N 4.79

Gef. C 57.95 H 5.08 N 4.77

(±)-N-(α-Benzoylbenzyl)-N'-tert-butylharnstoff (7c)

5.84g (0.02 mol) 6a·HBr wurden in 60 ml absol. Aceton eingetragen. Dazu wurden unter Eiskühlung nacheinander 1.98g (0.02 mol) tert-Butylisocyanat und 2.02g (0.02 mol) absol. Triäthylamin getropft. Die Mischung wurde 3h bei 0°C gerührt, bei 20°C i. Vak. zur Trockene eingeeengt, der feste Rückstand mit ca. 50 ml H<sub>2</sub>O/Äthanol (20:1) verrieben, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 25°C i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Die Substanz wurde in Tetrahydrofuran gelöst, die Lösung filtriert und 7c aus dem Filtrat durch Zugabe von Petroläther (40-80°C) fraktionierend gefällt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Ausb. 4.78g (77%); Schmp. 175-176°C. IR (in KBr): 3330 (NH), 3270 (NH), 1680 (C=O), 1630 (Amid I), 1555 cm<sup>-1</sup> (Amid II).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)<sup>a</sup>: δ = 1.25ppm (s, CH<sub>3</sub>), 5.04 (s, NH, austausch-

a) Äußerer Standard TMS.

bar mit D<sub>2</sub>O), 6.35 (d, J = 7.5Hz, NH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O), 6.60 (d, J = 7.5Hz, CH, nach D<sub>2</sub>O-Zugabe : s), 7.12-7.48 (m, 8H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) und 7.92-8.08 (m, 2H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

MS: m/e = 310 (4%, M<sup>+</sup>), 237 (1.5%, M<sup>+</sup> - tBuNH<sub>2</sub>), 211 (4.5%, M<sup>+</sup> - tBuNCO), 205 (100%, M<sup>+</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO).

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (310.4) Ber. C 73.52 H 7.15 N 9.03

Gef. C 73.50 H 7.36 N 8.91

#### 1-tert-Butyl-4,5-diphenyl-4-imidazolin-2-on (8c)

1.55g (5 mmol) 7c wurden in 40 ml Eisessig gelöst, 4 ml 63proz. HBr hinzugefügt und die Mischung 2h bei 20°C gerührt. Die mit Kristallen durchsetzte Reaktionslösung wurde in ca. 300 ml H<sub>2</sub>O eingegossen. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit H<sub>2</sub>O gewaschen und i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei Raumtemperatur getrocknet. Ausb. 1.32g (90%); nach Umkristallisieren aus Dioxan Schmp. ca. 300°C (Zers.; bei längerem Erhitzen findet bereits unterhalb 200°C Zersetzung statt).

IR (in KBr): s. Tabelle 7 (S. 45).

MS: m/e = 292 (19%, M<sup>+</sup>), 236 (100%, M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 208 (1.7%, 236 - CO), 193 (6%, 236 - CONH).

UV: s. Abbildung 4 (S. 51) und Tabelle 9 (S. 53).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O (292.4) Ber. C 78.05 H 6.90 N 9.58

Gef. C 77.72 H 6.92 N 9.19

#### 4,5-Diphenyl-4-imidazolin-2-on (11)

a) 11 aus 3c: 168mg (0.5 mmol) N-tert-Butyl-2-oxo-4,5-diphenyl-4-oxazolin-3-carboxamid (3c) wurden mit 4 ml Eiessig und 0.4 ml 63 proz. HBr übergossen (vgl. allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 4-Imidazolin-2-onen 8, S. 80). Die Mischung

wurde 1.5h unter Rückfluß erhitzt. 4,5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on (2a) läßt sich mit Beginn des Rückflusses durch DC (auf Kieselgel mit Benzol/Essigsäureäthylester = 4 : 1) nachweisen; Probenaufbereitung: Eingießen in H<sub>2</sub>O, Neutralisation, Extraktion mit CHCl<sub>3</sub>. Die Reaktionslösung wurde i. Vak. eingengt. Nach Zusatz von ca. 10 ml H<sub>2</sub>O bildete sich ein weißer Niederschlag, der abfiltriert, mit H<sub>2</sub>O gewaschen und i. Vak. bei 100°C über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet wurde. Ausb. 52mg (44%) 11; Schmp. 320-325°C (aus Dioxan/Aceton) (Lit. <sup>95</sup>): 323-324°C). IR- und UV-Spektren entsprechen den Literaturangaben <sup>51,61</sup>).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O (236.3) Ber. C 76.25 H 5.12 N 11.86

Gef. C 76.09 H 5.18 N 11.49

Das Filtrat wurde zur Trockene eingengt und der farblose Rückstand i. Vak. getrocknet. Ausb. 113 mg (51%) 6a·HBr/tert-Butylaminhydrobromid = 1 : 1 (ermittelt durch Titration von Br<sup>-</sup> nach Mohr, Integration der <sup>1</sup>H-NMR-Signale, IR-Spektrum).

b) 11 aus 8c: 0.73g (2.5 mmol) 8c wurden unter Erwärmen in einer Mischung aus 20 ml Eisessig und 2 ml 63 proz. HBr gelöst. Die Lösung wurde 0.5 h unter Rückfluß gekocht. Nach Aufarbeitung wie bei a) Ausb. 583mg (99%).

c) 11 aus 7c: 776mg (2.5 mmol) 7c in 20 ml Eisessig und 2 ml 63 proz. HBr; Verfahren wie unter b) beschrieben. Ausb. 589mg (100%).

#### 4.5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on (2a)

310mg (1 mmol) 7c wurden bis zum Ende der Entwicklung von tert-Butylamin auf 200°C erhitzt (ca. 1h). Das oberhalb der entstandenen Schmelze abgesetzte Sublimat aus 1,3-Di-tert-butyl-

harnstoff (54mg) wurde entfernt und die erkaltete Schmelze aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 92mg (39%); Schmp. 204-206°C (Lit. <sup>13</sup>): 211°C). Das IR-Spektrum ist identisch mit dem der aus Benzoin und Urethan hergestellten Vergleichssubstanz <sup>13</sup>).

E. 4-Imidazolin-2-one 8 und 16 und 2,3-Diphenylindol (17) aus 4-Oxazolin-2-onen 2a, 12 und primären Aminen

1) 4-Imidazolin-2-one 8 und 16 aus 4-Oxazolin-2-onen 2a und 12 (Allgemeine Vorschrift): Eine Mischung aus 20 mmol 2a oder 12 und 0,1 mol primärem Amin sowie 0,1 mol Aminhydrochlorid wurde 6h unter Rückfluß (bei 8d) oder 2h auf 180-190°C (bei 8o und 16) erhitzt. Die heiße Schmelze wurde vorsichtig mit 60 ml Ligroin abgeschreckt und anschließend aufgekocht. Nach Abkühlung und vervollständigter Kristallisation wurde das teils mit Öl durchsetzte Kristallgemisch von der Ligroinlauge abgetrennt, mehrfach mit Ligroin, Wasser und zuletzt nochmals mit Ligroin gewaschen. Weiterverarbeitung des - teils noch ölig - kristallinen Rückstandes siehe unten.

1,4,5-Triphenyl-4-imidazolin-2-on (8d)

Aus 4,74g 4,5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on (2a), 9,31g Anilin und 12,96g Anilinhydrochlorid. Der Rückstand wurde in Äthanol aufgekocht, nach dem Abkühlen abfiltriert und aus Dioxan/Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2,68g (43%); Schmp. 296-300°C (Zers.) [Lit. <sup>56</sup>) 295-300°C (Zers.)].

1-Benzyl-4,5-diphenyl-4-imidazolin-2-on (8o)

Aus 4.74g 4,5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on (2a), 10.72g Benzylamin und 14.36g Benzylaminhydrochlorid. Umkristallisation aus Äthanol. Ausb. 3.48g (53%); Schmp. 218-220°C.

IR (in KBr): 3140 (NH), 1685 (C=O) und 822 cm<sup>-1</sup>(NH).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)<sup>a</sup>): δ = 4.82ppm (s, 2H; CH<sub>2</sub>), 7.00-7.50 (m, 15H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) und 11.74 (s, 1H; NH; austauschbar mit D<sub>2</sub>O).

Mol.-Masse: 326 (MS)<sup>b</sup>).

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O (326.4) Ber. C 80.95 H 5.56 N 8.59

Gef. C 80.71 H 5.84 N 8.57

1-Benzyl-3,4,5-triphenyl-4-imidazolin-2-on (16)

Aus 6.26g 3,4,5-Triphenyl-4-oxazolin-2-on (12), 10.72g Benzylamin und 14.36g Benzylaminhydrochlorid. Umkristallisation aus Aceton/Ligroin. Ausb. 6.85g (85%); Schmp. 146-148°C.

IR (in KBr): 1700 cm<sup>-1</sup>(C=O).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)<sup>a</sup>): δ = 4.87ppm (s, 2H; CH<sub>2</sub>) und 6.80-7.40 (m, 20H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Mol.-Masse: 402 (MS)<sup>b</sup>).

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O (402.5) Ber. C 83.55 H 5.51 N 6.96

Gef. C 83.07 H 5.45 N 6.91

2) 2,3-Diphenylindol (17) aus 4-Oxazolin-2-onen 2a und 12

a) 17 aus 2a: Die bei der Darstellung von 8d aus 2a (S. 86) anfallenden Ligroinlaugen und das äthanolische Filtrat wurden vereinigt, i. Vak. weitgehend eingeeengt und das zurückgebliebene Öl mit Chloroform aufgenommen. Die CHCl<sub>3</sub>-Lösung wurde mit

---

a) Innerer Standard TMS.

b) S. Kap. 6.3, S. 47.

viel verd. Salzsäure sowie mehrmals mit Wasser gewaschen und mit Natriumcarbonat getrocknet. Umkristallisation des nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbliebenen Rückstands aus Äthanol/Ligroin. Ausb. 1.50g (28%); Schmp. 125-126°C (Lit. <sup>96</sup>) 123-124°C).

$C_{20}H_{15}N$  (269.3) Ber. C 89.18 H 5.61 N 5.20

Gef. C 89.18 H 5.85 N 5.19

b) 17 aus 12: Eine Mischung aus 6.26g (20 mmol) 3,4,5-Triphenyl-4-oxazolin-2-on (12), 9.31g (0.1 mol) Anilin und 12.96g (0.1 mol) Anilinhydrochlorid wurde 6h unter Rückfluß erhitzt. Das noch flüssige Reaktionsgemisch wurde vorsichtig in verd. Salzsäure eingerührt und das abgeschiedene Öl mit Chloroform aufgenommen. Weitere Aufarbeitung wie bei a). Ausb. 4.52g (84%).

F. Pikrate der 4-Imidazolin-2-one 8

Man erhielt die Pikrate der Verbindungen 8h,i und 8l durch Mischen einer konzentrierten äthanolischen Lösung der angegebenen Verbindungen mit äthanolischer Pikrinsäure-Lösung (gesättigt) bei Raumtemperatur als gelbliche Nadeln, die aus Äthanol umkristallisiert wurden.

Pikrat von 8h: Schmp. 139-140°C.

IR (in KBr): s. Abbildung 6 (S. 55).

<sup>1</sup>H-NMR: s. Abbildung 8 (S. 56).

$C_{12}H_{13}N_5O_8$  (355.3) Ber. C 40.57 H 3.69 N 19.71

Gef. C 40.57 H 3.65 N 19.64

Pikrat von 8i: Schmp. 121-122°C.

$C_{13}H_{15}N_5O_8$  (369.3) Ber. C 42.28 H 4.09 N 18.97

Gef. C 42.68 H 4.06 N 19.20

Pikrat von 8l: Schmp. 115°C.

$C_{14}H_{17}N_5O_8$  (383.3) Ber. C 43.86 H 4.47 N 18.27

Gef. C 43.90 H 4.51 N 18.39

G. 1-(2-Oxoalkyl)-2.3-diphenyl-1.3.5-triazin-2.4.6(1H.3H.5H)-trione 19

1) 1-(2-Oxoalkyl)-3.5-diphenyl-isocyanurate 19 aus 4-Oxazol-in-2-onen 2 in Dimethylformamid (Allgemeine Vorschrift):

20 mmol 2a,b oder 2d wurden in 20 ml absol. DMF gelöst, die Lösung mit 50 mmol Phenylisocyanat vermischt, unter lebhaftem Rühren auf 80°C erwärmt (bei Raumtemperatur ausgefallenes Carboxamid 3d oder 3g geht dabei zum größten Teil wieder in Lösung) und mit 1 mmol wasserfreiem gepulvertem Kaliumcyanat versetzt. Nach maximal 3h wurde abgekühlt und die Reaktionsmischung entweder (bei 19b) mit Wasser verdünnt, der ausgefallene Feststoff abgesaugt und mit Wasser gewaschen, oder (bei 19a und 19c) i. Vak. zum Öl eingeengt; das Öl wurde mit Benzol aufgenommen, die Lösung nach mehrfachem Waschen mit Wasser erneut eingedampft und der hinterbliebene Rückstand mit evtl.

bereits aus der benzolischen Lösung ausgeschiedenen Kristallen vereinigt.

1-( $\alpha$ -Benzoylbenzyl)-3,5-diphenyl-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (19a)

Aus 4,5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on (2a) und Phenylisocyanat; Umkristallisation aus Dioxan/Wasser. Ausb. 8.45g (89%); Schmp. 138-155°C.

IR (in KBr): s. Tabelle 10 (S. 66) und Abbildung 9 (S. 65).

MS: m/e = 475 (9%, M<sup>+</sup>), 370 (5%), 105 (100%).

C<sub>29</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (475.5) Ber. C 73.25 H 4.45 N 8.84

Gef. C 72.98 H 4.44 N 8.53

1-Phenacyl-3,5-diphenyl-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (19b)

Aus 5-Phenyl-4-oxazolin-2-on (2b) und Phenylisocyanat; Umkristallisation aus Dioxan/Wasser. Ausb. 6.05g (76%); Schmp. 288°C.

IR (in KBr): s. Tabelle 10 (S. 66).

MS: m/e = 399 (8%, M<sup>+</sup>), 294 (1%), 105 (100%).

C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (399.4) Ber. C 69.16 H 4.29 N 10.52

Gef. C 68.90 H 4.23 N 10.62

1-(1-Äthyl-2-oxobutyl)-3,5-diphenyl-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (19c)

a) 19c aus 2d: Aus 4,5-Diäthyl-4-oxazolin-2-on (2d) und Phenylisocyanat; Umkristallisation aus Äthanol. Ausb. 5.70g (75%); Schmp. 153°C.

IR (in KBr): s. Tabelle 10 (S. 66).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; innerer Standard TMS):  $\delta$  = 1.04ppm (t, J = 7Hz,

$\text{CH}_3$ ), 1.06 (t, J= 7Hz,  $\text{CH}_3$ ), 2.09-2.65 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5.13 (t, J= 8Hz, CH) und 7.19-7.57 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

MS: m/e = 379 (18%,  $\text{M}^+$ ), 350 (15%), 322 (100%), 119 (30%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$  (379.4) Ber. C 66.48 H 5.58 N 11.08

Gef. C 66.74 H 5.69 N 11.15

b) 19c aus 3n: Aus 5.2g (20 mmol) 4.5-Diäthyl-3-phenylcarbamoyl-4-oxazolin-2-on (3n), 3.6g (30 mmol) Phenylisocyanat und 81mg (1 mmol) Kaliumcyanat nach obigem Verfahren. Ausb. 5.61g (74%).

2) 1-( $\alpha$ -Benzoylbenzyl)-3,5-diphenyl-1,3,5-triazin-2,4,6(1H, 3H,5H)-trion (19a) aus 4,5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on (2a) in Aceton: 4.74g (20 mmol) 2a wurden in 100 ml absol. Aceton gelöst, die Lösung mit 5.95g (50 mmol) Phenylisocyanat vermischt und 81mg (1 mmol) pulverisiertes wasserfreies Kaliumcyanat hinzugefügt. Nach der sofort einsetzenden Fällung von 4,5-Diphenyl-3-phenylcarbamoyl-4-oxazolin-2-on (3d) wurde 1h stark gerührt, mit 150 ml absol. Aceton verdünnt und weitere 24h gerührt. Die entstandene Lösung wurde 10 min unter Rückfluß erhitzt, heiß filtriert, das Filtrat i. Vak. zum Öl eingeeengt. Das Öl wurde in Dioxan gelöst und festes 19a durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt. Ausb. 7.82g (82%).

H. 1,3,5-Tris-(2-oxoalkyl)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trione  
21 aus Trinatriumisocyanurat (20) und  $\alpha$ -Halogenketonen (Allgemeine Vorschrift)

0.1 mol gepulvertes kristallwasserfreies Trinatriumisocyanurat (20) <sup>97)</sup> wurden in 200 ml (bei 21a und 21b) bzw. 100 ml (bei 21c) absol. Dimethylformamid (DMF) suspendiert, 0.3 mol  $\alpha$ -Halogenketon eingetragen und die Mischung 6h bei 120°C (bei 21a) bzw. 2h bei 60-70°C (bei 21b und 21c) gerührt.

1,3,5-Tris-( $\alpha$ -benzoylbenzyl)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (21a)

Aus 20 und  $\alpha$ -Benzoylbenzylbromid (Desylbromid) <sup>a)</sup>. Die heiße Reaktionsmischung wurde in 200 ml Wasser eingerührt, die ausgefallene - nach kurzer Zeit erstarrende - gelbliche Masse in der Flüssigkeit verrieben, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit Benzol aufgenommen. Die filtrierte benzolische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Natriumcarbonat getrocknet und bis zum Eintreten einer schwachen Trübung mit Äthanol versetzt. Nach mehreren Tagen hatten sich farblose Kristalle abgeschieden, die abfiltriert wurden. Durch entsprechende Behandlung der Mutterlauge ließ sich weitere Substanz gewinnen. Umkristallisation aus Dioxan/Äthanol. Ausb. 1.2g (2%); Schmp. 203°C.

IR (in KBr): s. Tabelle 10 (S. 66).

MS: m/e = 237 (4%, vgl. 2a), 105 (100%).

C<sub>45</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (711.7) Ber. 75.93 H 4.67 N 5.90

Gef. 75.23 H 4.94 N 5.38

---

a) Darstellung analog der Vorschrift für Phenacylbromid <sup>91)</sup>.

1.3.5-Triphenacyl-1.3.5-triazin-2.4.6(1H,3H,5H)-trion (21b) <sup>a)</sup>

Aus 20 und Phenacylbromid <sup>91)</sup>. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde mit Wasser versetzt, die Kristalle abgesaugt und mit Wasser sowie Äthanol gewaschen. Umkristallisation aus Dioxan/Äthanol. Ausb. 41.2g (85%); Schmp. 261-262°C.

IR (in KBr): s. Tabelle 10 (S. 66).

MS: m/e = 483 (1%, M<sup>+</sup>), 364 (11%), 105 (100%).

C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (483.5) Ber. C 67.07 H 4.38 N 8.69

Gef. C 66.88 H 4.35 N 8.59

1.3.5-Tris-(2-oxopropyl)-1.3.5-triazin-2.4.6(1H,3H,5H)-trion (21c) <sup>a)</sup>

Aus 20 und Chloraceton <sup>b)</sup>. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde filtriert, der Filtrerrückstand mit DMF gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden i. Vak. zur Trockene eingedampft und die zurückgebliebene Festsubstanz aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 20.9g (70%); Schmp. 185-187°C.

IR (in KBr): s. Tabelle 10 (S. 66).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) <sup>c)</sup>: δ = 2.23ppm (s, CH<sub>3</sub>) und 4.66 (s, CH<sub>2</sub>).

MS: m/e = 297 (39%, M<sup>+</sup>), 255 (79%), 56 (76%), 43 (100%).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (297.3) Ber. C 48.48 H 5.09 N 14.14

Gef. C 48.23 H 4.90 N 14.15

---

a) S. Fußnote S. 62.

b) Käuflich.

c) Innerer Standard TMS.

I. 4-Oxazolin-2-one 2 aus 19 und 21

1) 4,5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on (2a) aus 19a

a) Eine Mischung aus 2.38g (5 mmol) 19a und 20 mg (0.25 mmol) pulverisiertem Kaliumcyanat wurde in einem mäßigen N<sub>2</sub>-Strom langsam auf 220-230°C erhitzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung und vollständiger Entfernung des gebildeten Phenylisocyanats wurde die Schmelze abgekühlt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.95g (80%); Schmp. 204-206°C (Lit. <sup>13)</sup> 211°C).

b) Eine Lösung von 2.38g (5 mmol) 19a in 20 ml Dimethylsulf-oxid (DMSO) <sup>a)</sup> wurde 0.5h unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen in Wasser eingegossen. Die entstandene Fällung wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in 50 ml Chloroform aufgekocht, die CHCl<sub>3</sub>-Lösung vom ungelösten 1.3-Diphenylharnstoff abgetrennt und i. Vak. zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.71g (60%).

2) 4,5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on (2a) aus 21a

356mg (0.5 mmol) 21a und 2mg (0.025 mmol) Kaliumcyanat wurden gemischt und 1h bei 220-230°C temperiert. Umkristallisation des erkalteten Reaktionsproduktes aus Methanol. Ausb. 262mg (74%).

3) 4,5-Diäthyl-4-oxazolin-2-on (2d) aus 19c

1.90g (5 mmol) 19c und 20mg (0.25 mmol) Kaliumcyanat wurden gemischt und im Kugelrohrföfen auf 200-220°C (Bad)/1Torr erhitzt. Das entstandene Destillat aus rohem 2d wurde gesammelt,

---

a) Prosynth (98%) der Fa. Riedel-de Haën.

in derselben Apparatur bei 150-160°C (Bad)/0,1Torr redestilliert und durch Anreiben zur Kristallisation gebracht. Ausb. 0,47g (67%); Schmp. 73-74°C [nach Waschen mit Petroläther (40-80°C); Lit. <sup>13)</sup> 73°C].

4) Wie orientierende Versuche ergaben, bildet sich 2a bzw. 2d auch beim Kochen einer Lösung von 2 mmol 21a bzw. 19c in 8 ml DMSO bei Zusatz von 0,1 mmol Kaliumcyanat nach 30 min.

Isolierung von 2a: Eingießen der Reaktionslösung in Wasser und Absaugen der gebildeten Fällung.

Isolierung von 2d: Eingießen der Reaktionslösung in Wasser, Extraktion der wäßrigen Phase mit Chloroform. Die filtrierte  $\text{CHCl}_3$ -Lösung wurde mit Wasser gewaschen, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand i. Vak. destilliert.

## K. Vergleichssubstanzen

1) Die folgenden Vergleichssubstanzen wurden nach bekannten Verfahren dargestellt:

1.3-Dibenzylharnstoff <sup>98)</sup> aus Harnstoff und Benzylamin.

1.3-Di-tert-butylharnstoff durch Hydrolyse von tert-Butylisocyanat in wasserhaltigem Dimethylformamid (vgl. Lit. <sup>99)</sup>).

1.3-Diphenylharnstoff durch Hydrolyse von Phenylisocyanat in wasserhaltigem Dimethylformamid (vgl. Lit. <sup>100)</sup>).

4.5-Diphenyl-4-imidazolin-2-on (11) <sup>95)</sup> aus Benzoin und Harnstoff.

2.3-Diphenylindol (17) aus N-( $\alpha$ -Benzoylbenzyl)-N-phenyl-amin (Lit. <sup>96)</sup>).

### 2) Tetramethylpyrazin (9)

1g (8.85 mmol) 4.5-Dimethyl-4-oxazolin-2-on (2c) wurde mit 20 ml 37 proz. Salzsäure versetzt, die Lösung 1h unter Rückfluß erhitzt und danach i. Vak. weitgehend eingeeengt. Der Rückstand wurde mit 10 ml Wasser aufgenommen und die Lösung mit festem Natriumhydroxid alkalisiert. Beim Rühren unter Luftzutritt fielen farblose Kristallnadeln aus, die nach 12-stündigem Stehen abgesaugt und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert wurden. Ausb. 200 mg (24%)  $2 \cdot 3H_2O$ . Die Kristalle verwittern an der Luft unter Bildung des kristallwasserfreien 9; Schmp.  $86^{\circ}C$  (Lit. <sup>101)</sup>  $86^{\circ}C$ ). Auf eine Optimierung der Ausbeute wurde verzichtet.

## 10. Zusammenfassung

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen Untersuchungen über nucleophile Ringöffnungen an 4-Oxazolin-2-onen, insbesondere in Hinblick auf Umlagerungen von Derivaten, die im N-Substituenten selbst ein Nucleophil enthalten, in andere heterocyclische Verbindungen (vgl. Kap. 3.3, S. 15). Wie erwartet, zeigen die Ergebnisse, daß die Realisierung von Umlagerungen und der Umlagerungstyp sowohl von der Kettenlänge des N-Substituenten als auch - und dies gilt vor allem für Ringöffnungen an scheinbar reaktionsträgen 4-Oxazolin-2-onen - vom geeigneten Katalysator abhängig sind.

Die Ergebnisse im einzelnen:

Die Addition N-unsubstituierter 4-Oxazolin-2-one 2 an Isocyanate führt zu 2-Oxo-4-oxazolin-3-carboxamiden 3. Letztere werden basenkatalysiert oder thermisch wieder zu 2 abgebaut. In Gegenwart starker Säuren lagern sich die Carboxamide 3 in 4-Imidazolin-2-one 8 um; als Nebenprodukte treten in einigen Fällen  $\alpha$ -Aminoketone auf.

Die mit den Verbindungen 3 verwandten und analog darstellbaren 2-Oxobenzoxazolin-3-carboxamide 5 lagern sich unter gleichen Bedingungen nicht um.

N-tert-Butyl-2-oxo-4,5-diphenyl-4-oxazolin-3-carboxamid (3c) nimmt innerhalb der Substanzklasse 3 eine Sonderstellung ein; so reagiert 3c im wäßrig-sauren Medium zu  $\alpha$ -Benzoylbenzylamin (6a) (Desylamin) und 4,5-Diphenyl-4-imidazolin-2-on (11). 11 entsteht dabei durch Desalkylierung von 1-tert-Butyl-4,5-diphenyl-4-imidazolin-2-on (8c) und das Amin 6a durch Hydrolyse von 4,5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on (2a), das seinerseits ein Hy-

drolyseprodukt des Carboxamids 3c ist. Aus der Aufklärung der Reaktionsmechanismen resultieren neue Verfahren zur Darstellung von 11 aus 8c, 2a aus N-( $\alpha$ -Benzoylbenzyl)-N'-tert-butylharnstoff (7c) sowie Desylamin (6a) aus 4,5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on (2a). 7c kann durch Reaktion von 6a mit tert-Butylisocyanat, 1-tert-Butyl-4,5-diphenyl-4-imidazolin-2-on (8c) durch säurekatalysierte Cyclisierung des Harnstoffs 7c gewonnen werden.

4-Imidazolin-2-one 8 und 16 (1,3-disubstituiert) lassen sich auch durch Umsetzung von 4,5-Diphenyl-4-oxazolin-2-on (2a) und seines N-Phenylderivats 12 - beide Verbindungen galten bisher als besonders reaktionsträge - mit primären Aminen darstellen, wenn die Hydrochloride der Amine als Katalysatoren benutzt werden. Abweichend lagert sich 3,4,5-Triphenyl-4-oxazolin-2-on (12) in Gegenwart von Anilin/Anilinhydrochlorid in 2,3-Diphenylindol (17) um.

IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen bestätigen die bereits auf Grund anderer physikalischer Daten vermutete intramolekulare Wasserstoffbrücke in den Carboxamiden 3 und 5. Spektren der 4-Imidazolin-2-one 8 und die Struktur ihrer Pikrate werden diskutiert.

Ein weiterer Umlagerungstyp für 4-Oxazolin-2-one ergibt sich, wenn N-unsubstituierte 4-Oxazolin-2-one 2 unter der Katalyse von Kaliumcyanat mit Phenylisocyanat umgesetzt werden; die zunächst gebildeten entsprechenden Carboxamide 3 (s. o.) werden durch ein zweites Mol Phenylisocyanat in die - nicht isolierten - 3-Allophanoyl-4-oxazolin-2-one 18 überführt, die sich

ihrerseits zu 1-(2-Oxoalkyl)-3,5-diphenyl-isocyanuraten 19 umlagern.

Die verwandten Tris-(2-oxoalkyl)-isocyanurate 21 sind aus Trinatriumisocyanurat (20) und  $\alpha$ -Halogenketonen zugänglich.

Die genannte Reaktionskette 2  $\rightarrow$  19 ist bei Anwesenheit von Alkyl- oder Phenylresten in 1-Stellung des 2-Oxoalkyl-Restes in 19 reversibel. So lagern sich die entsprechenden Isocyanurate 19 umgekehrt bei höherer Temperatur in Gegenwart von Kaliumcyanat in 4-Oxazolin-2-one 2 um. Gleiche Verhältnisse findet man bei den Isocyanuraten 21.

Ein Ausblick auf weitere Umlagerungsmöglichkeiten N-substituierter 4-Oxazolin-2-one wird gegeben (vgl. Kap. 8, S. 67).

11. Literaturverzeichnis

- 1) F. KORTE und K. H. BÜCHEL  
in Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie,  
1. Aufl., Bd. III, S. 136, Verlag Chemie, Weinheim 1961.
- 2) H. WAMHOFF und F. KORTE,  
Synthesis 1972, 151.
- 3) C. WEYGAND und G. HILGETAG,  
Organisch-chemische Experimentierkunst, 4. Aufl., S. 1026,  
Barth, Leipzig 1970.
- 4) J. LEPSCHY, G. HÖFLE, L. WILSCHOWITZ und W. STEGLICH,  
Liebigs Ann. Chem. 1974, 1753.
- 5) R. FILLER,  
Adv. Heterocycl. Chem. 4, 75 (1965).
- 6) R. LAKHAN und B. TERNAI,  
Adv. Heterocycl. Chem. 17, 99 (1974).
- 7) I. J. TURCHI und M. J. S. DEWAR,  
Chem. Rev. 4, 389 (1975).
- 8) V. V. DOVLATYAN und E. N. AMBARTSUMYAN,  
Arm. Khim. Zh. 23, 49 (1970) [C.A. 73, 14411d (1970)].
- 9) J. S. DAVIDSON,  
Chem. Ind. (London) 1974, 618 [C.A. 82, 4163w (1975)].
- 10) H. HOFMANN, R. WAGNER und J. UHL,  
Chem. Ber. 104, 2134 (1971).
- 11) E. FRAUENDORFER, W. STEGLICH und F. WEYGAND,  
Chem. Ber. 106, 1019 (1973).
- 12) W. STEGLICH, B. KÜBEL und P. GRUBER,  
Chem. Ber. 106, 2870 (1973).
- 13) R. GOMPPER,  
Chem. Ber. 89, 1748 (1956).
- 14) J. C. SHEEHAN und F. S. GUZIEC,  
J. Am. Chem. Soc. 94, 6561 (1972).
- 15) M. E. DYEN und D. SWERN,  
Chem. Rev. 67, 197 (1967).

- 16) O. P. SHVAIKA und G. P. KLIMISHA,  
Dopv. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. B. 32, 350 (1970) [C.A. 73, 35334 (1970)].
- 17) P. KONIECZNY,  
Dissertation, Freie Universität Berlin, 1975.
- 18) G. DE STEVENS,  
J. Org. Chem. 23, 1572 (1958).
- 19) V. M. DZIOMKO und A. V. IVASHCHENKO,  
Zh. Org. Khim. 9, 2191 (1973) [C.A. 80, 27154s (1974)].
- 20) V. M. DZIOMKO und A. V. IVASHCHENKO,  
USSR-Pat. 414262 (0.5 Feb. 1974) [C.A. 80, P133412j (1974)].
- 21) H. GREENBERG, T. VAN ES und O. G. BACKEBERG,  
J. Org. Chem. 32, 2964 (1967).
- 22) SERNA-AG (Erf. R. HAFELI),  
US-Pat. 3895024 (0.9 Aug. 1973) [C.A. 84, 4935r (1976)],  
cf. C.A. 82, 156265u (1975).
- 23) H. D. BROWN, A. R. MATZUK, D. R. HOFF und L. H. SARETT,  
J. Org. Chem. 27, 961 (1962).
- 24) F. BOTTARI, M. F. SAETSTONE, M. F. SERAFINI und N. TELLINI,  
Il Farmaco, Ed. Sci. 24, 672 (1969) [C.A. 71, 70524p (1969)].
- 25) F. BOTTARI, E. NANNIPIERI, M. F. SAETSTONE, M. F. SERAFINI  
und N. TELLINI,  
J. Med. Chem. 15, 39 (1972).
- 26) E. MANGHISI und G. CASCIO,  
D. O. S. 2351948 (16. Okt. 1972) [C.A. 81, 13484hl].
- 27) V. M. DZIOMKO und A. V. IVASHCHENKO,  
USSR-Pat. 427015 (21. Apr. 1972) [C.A. 81, 77899el].
- 28) B. KRIEG,  
Habilitationsschrift, Freie Universität Berlin, 1970.
- 29) H.-J. SCHUGK,  
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1971.
- 30) V. NUTI und M. F. SAETSTONE,  
Tetrahedron 26, 3875 (1970).
- 31) R. HUISGEN und H. BLASCHKE,

Chem. Ber. 98, 2985 (1965).

- 32) A. R. GAGNEUX und R. GÖSCHKE,  
Tetrahedron Lett. 1966, 5451.
- 33) H. GOETH, A. R. GAGNEUX, C. H. EUGSTER und H. SCHMID,  
Helv. Chim. Acta 50, 137 (1967).
- 34) T. H. KOCH und R. M. RODEHORST,  
Tetrahedron Lett. 1972, 4039.
- 35) K. GEWALD, H. SCHÄFER und B. PLUMBOHM,  
J. Prakt. Chem. 315, 44 (1973).
- 36) M. F. SAETTONE, V. NUTI und A. DA SETTIMO,  
Gazz. Chim. Ital. 96, 1615 (1966) [C.A. 66, 94936x (1967)].
- 37) M. NAKAGAWA, T. NAKAMURA und K. TOMITA,  
Agric. Biol. Chem. 38, 2205 (1974) [C.A. 82, 111986p (1975)].
- 38) G. GUM, N. UCCELLA, M. C. AVERSA und M. GATTUSO,  
Atti Soc. Peloritana Sci. Fis. Mat. Natur. 14, 425 (1968)  
[C.A. 74, 3235u (1971)], cf. P. J. STOFFEL und W. D. DIXON,  
J. Org. Chem. 29, 978 (1964).
- 39) H. LAUTENSCHLÄGER,  
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1973.
- 40) M. F. SAETTONE,  
J. Org. Chem. 31, 1959 (1966).
- 41) R. GOMPPER und F. EFFENBERGER,  
Chem. Ber. 92, 1928 (1959).
- 42) R. GOMPPER,  
Chem. Ber. 89, 1762 (1956).
- 43) K. SISIDO, K. HUKUOKA, M. TUDA und H. NOZAKI,  
J. Org. Chem. 27, 2663 (1962).
- 44) A. MARSILI, M. F. SAETTONE und E. BUCCI,  
J. Org. Chem. 33, 2884 (1968).
- 45) R. GOMPPER,  
Chem. Ber. 90, 374 (1957).
- 46) K. v. AUWERS und H. MAUSS,  
Biochem. Z. 192, 200 (1928).
- 47) M. F. SAETTONE und V. NUTI,  
J. Pharmac. Sci. 57, 1798 (1968).

- 48) M. F. SAETTONI und A. MARSILI,  
Tetrahedron Lett. 1966, 6009.
- 49) F. v. MEYER,  
J. Prakt. Chem.[2]92, 257 (1915).
- 50) I. SUZUKI, M. TSUBOI, T. SHIMANOUCI und S. MIZUSHIMA,  
Spectrochim. Acta 16, 471 (1960).
- 51) R. GOMPPER und H. HERLINGER,  
Chem. Ber. 89, 2825 (1956).
- 52) H. GÜNTHER,  
NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 94, Thieme, Stuttgart 1963.
- 53) J. SEIBL,  
Massenspektrometrie, 1. Aufl., S. 73, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main. 1970.
- 54) H. BILTZ,  
Ber. Deut. Chem. Ges. 40, 4799 (1907).
- 55) H. BILTZ,  
Liebigs Ann. Chem. 368, 228 (1909).
- 56) H. G. AURICH,  
Liebigs Ann. Chem. 732, 195 (1970).
- 57) Y. A. BASKAKOV, L. D. TOMINA und V. V. GOLOVKO,  
USSR-Pat. 389096 (1. Juli 1971) [C.A. 72, 126502 (1973)].
- 58) MONSANTO CO. (Erf. J. P. CHUPP),  
US-Pat. 3723455 (22. Apr. 1971) [C.A. 78, 159599 (1973)].
- 59) H. McCOMBIE und H. A. SCARBOROUGH,  
J. Chem. Soc. 103, 56 (1913) [C.A. 7, 1489 (1913)].
- 60) R. JAKOBY,  
J. Prakt. Chem.[2]37, 30 (1888).
- 61) R. GOMPPER und H. HERLINGER,  
Chem. Ber. 89, 2816 (1956).
- 62) W. D. KUMLER,  
J. Am. Chem. Soc. 83, 4983 (1961).
- 63) G. A. OLAH, D. H. O'BRIEN und A. M. WHITE,  
J. Am. Chem. Soc. 89, 5694 (1967).
- 64) J. SAM und J. L. VALENTINE,

- J. Pharm. Sci. 58, 1043 (1969).
- 65) F. KORTE, K. BÜCHEL, D. SCHARF und A. ZSCHOCKE,  
Chem. Ber. 92, 884 (1959).
- 66) F. KORTE und F. WÜSTEN,  
Tetrahedron 19, 1423 (1959).
- 67) W. E. PARHAM, N. NEWMAN und R. M. DODSON,  
Org. Syn. 41, 82 (1961).
- 68) R. PSCHORR und F. BRÜGGEMANN,  
Ber. Deut. Chem. Ges. 35, 2740 (1902).
- 69) K. HOFMANN,  
Imidazole and Its Derivatives Part I (The Chemistry of Heterocyclic Compounds Vol. 6), 1. Aufl., S. 68, Interscience Publishers, New York 1953.
- 70) S. PATAI,  
The chemistry of the amino group, 1. Aufl., S. 431, Interscience Publishers, New York 1968.
- 71) L. H. ZALKOW und C. D. KENNEDY,  
J. Org. Chem. 28, 852 (1963).
- 72) R. N. LACEY,  
J. Chem. Soc. 1960, 1633.
- 73) J. DAVOLL und D. H. LANEY,  
J. Chem. Soc. 1960, 314.
- 74) R. C. ELDERFIELD,  
Heterocyclic Compounds Vol. 3, 1. Aufl., S.22 ff., Wiley, New York 1952.
- 75) T. MIYAZAWA,  
J. Mol. Spectrosc. 4, 155 und 168 (1960).
- 76) P. SOHAR, J. NYITRAI, K. ZAUER und K. LEMPERT,  
Acta Chim. (Budapest) 58, 31 (1968).
- 77) J. N. MURRELL,  
Elektronenspektren organischer Moleküle, 1. Aufl., S. 200, Bibliographisches Institut, Mannheim 1967.
- 78) siehe 77), S. 245.
- 79) H. A. STAAB,  
Einführung in die theoretische organische Chemie, 4. Aufl.,

S. 322, Verlag Chemie, Weinheim 1975.

- 80) siehe 79), S. 381.
- 81) siehe 77), S. 78.
- 82) siehe 79), S. 694 ff.
- 83) H. BILTZ und H. BÜLOW,  
Liebigs Ann. Chem. 457, 103 (1927).
- 84) siehe 79), S. 683.
- 85) siehe 79), S. 686.
- 86) D. MARTIN und H. HAUTHAL,  
Dimethylsulfoxid, S. 228, Akademie Verlag, Berlin 1971.
- 87) H.-J. SCHUGK,  
Dissertation, Freie Universität Berlin, unveröffentlicht.
- 88) N. B. COLTHUP, L. H. DALY und S. E. WIBERLEY,  
Introduction to infrared and raman spectroscopy, 2. Aufl.,  
S. 267, Academic Press, New York 1965.
- 89) H. J. HEDIGER,  
Infrarotspektroskopie, Grundlagen, Anwendungen, Interpretation (Methoden der Analyse in der Chemie, Bd. 11),  
1. Aufl., S. 104, Frankfurt am Main 1971.
- 90) J. SAM, J. L. VALENTINE und C. W. RICHMOND,  
J. Pharm. Sci. 57, 1763 (1968).
- 91) Organikum,  
8. Aufl., S. 467, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften,  
Berlin 1968.
- 92) C. S. MARVEL und M. R. LEHMAN,  
Organic Syntheses, Collective Vol. II, 12. Aufl., S. 114,  
Wiley, New York 1966.
- 93) A. JEANRENAUD,  
Ber. Deut. Chem. Ges. 22, 1270 (1889).
- 94) H. LINDEMANN und W. SCHULTHEIS,  
Liebigs Ann. Chem. 451, 241 (1927).
- 95) H. BILTZ und C. STELLBAUM,  
Liebigs Ann. Chem. 339, 264 (1905).
- 96) A. BISCHLER und P. FIREMAN,

Ber. Deut. Chem. Ges. 26, 1336 (1893).

97) A. HANTZSCH,

Ber. Deut. Chem. Ges. 32, 139 (1906).

98) DAVIS und BLANCHARD,

J. Am. Chem. Soc. 45, 1819 (1923).

99) B. BRAUNER,

Ber. Deut. Chem. Ges. 12, 1874 (1879).

100) HOFMANN,

Liebigs Ann. Chem. 74, 13 (1850).

101) L. WOLFF,

Ber. Deut. Chem. Ges. 20, 425 (1887).

## Lebenslauf

Name: Bernd Hans-Heiner Lautenschläger  
Geburt: 6.11.47 in Berlin

### Schulen

Volksschule: 1954-58 in Mülheim/Ruhr (NRW)  
Gymnasien: 1958-64 in Mülheim/Ruhr, neusprachl. Zweig  
1964-66 in Calw (Württ.), math.-naturw. Zweig  
Abitur: 26.10.66

### Studium

Beginn: 15.04.67 Freie Universität Berlin  
Fach: Chemie  
Vordiplom: 30.10.69  
Diplomarbeit: "Darstellung und Eigenschaften von  
N-Acylderivaten des 5-Phenyl-4-oxazol-  
in-2-ons" bei Prof. Dr. B. Krieg  
Diplom: 26.09.73

### Promotion

Dissertation: 1.10.73 Beginn der vorliegenden Arbeit  
Nebenfach: Physik  
Förderung: nach dem Graduiertenförderungsgesetz  
(GFG)









